Parijs 1956

R Bose

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552424_0035

N°. d'ordre
516

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

ROBERT BOSC

1re THÈSE : Étude de la déméthylation des méthyl et diméthyl hydroxybenzènes.

2me THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 Mars 1956 devant la Commission d'examen

MM. PASCAL . . . . . Président

J. WIEMANN . } Examinateurs

BRUSSET . . . . }

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen ..... J. Pérès

PROFESSEURS

G. Julia ..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
E. Darmois .. T Enseignement de Physique.
R. Lévy..... T Physiologie comparée.
Foch ..... T Mécanique physique et Exper.
Pauthenier .. T Electrotechnique générale.
De Broglie .. T Théories physiques.
Job ..... T Chimie générale.
Prenant ..... T Anatomie et Histologie comparées.
Garnier ..... T Géométrie supérieure.
Pérès ..... T Mécanique des fluides et applications.
Laugier ..... T Physiologie générale.
M. Curie .... T Physique (P.C.B.).
Barrabe ..... T Géologie structurale et Géologie appliquée.
G. Darmois .. T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
J. Bourcart . T Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme Joliot-Curie T Physique nucléaire et Radioactivité.
Plantefol.... T Botanique.
Cabannes .... T Recherches physiques.
Grasse ..... T Evolution des êtres organisés.
Prévost ..... T Chimie organique.
Bouligand ... T Application de l'analyse à la Géométrie.
Chaudron ... T Chimie appliquée.
Wyart ..... T Minéralogie.
Teissier ..... T Zoologie.
Mangenot ... T Biologie végétale.
P. Auger..... T Physique quantique et relativité.
Monnier ..... T Physiologie des fonctions.
Piveteau .... T Géologie.
Rocard ..... T Physique (E.N.S.).
H. Cartan ... T Mathématiques (E.N.S.).
Laffite ..... T Chimie générale.
Favard ..... T Mécanique générale.
Coulomb ..... T Physique du Globe.
Mlle Cousin... T Biologie animale (P.C.B.).
Chrétien .... T Chimie minérale.
P. Drach..... T Zoologie.
Kastler..... T Physique.
Ephrussi .... T Génétique.
Wursmer .... T Biol. Physico-chimique.
Rivière ..... T Géologie (S.P.C.N.).
Gautheret ... T Biologie végétale (P.C.B.).
Lucas ..... T Physique.
A. Thomas ... T Biologie cellulaire.
Arnulf ..... T Optique appliquée.
Max Morand . T Physique.
Soleillet .... T Physique.
Fortier ..... T Mécanique expérim. des fluides.
Danjon ..... T Astronomie.
Fromageot ... T Chimie biologique.
Laporte ..... T Physique générale et Radioact.
Janet ..... T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Petit ..... T Biologie maritime.
Queney ..... T Météorologie et dynamique atmosphérique.
Gallien ..... T Embryologie.
Eichhorn .... T Biologie végétale (P.C.B.).
De Cugnac .. T Biologie végétale (P.C.B.).
Mlle Cauchois T Chimie physique.
Thellier .... T Physique du Globe.
Audubert ... T Electrochimie.
L'héritier.... T Génétique.
Grivet ..... T Radioélectricité.
Poncin ..... T Mécanique des fluides.
Thiry ..... T Mécanique appliquée.
Dubreil ..... T Arith. et théorie des nombres.
Quelet..... T Chimie organique.
Cagniard .... T Géophysique appliquée.
Champetier... T Chimie macromoléculaire.
Cuvillier .... T Géologie structurale et Géologie appliquée.
Jung ..... T Pétrographie.
Trillat ..... T Chimie physique.
Wiemann .... T Chimie (M.P.C.).
Jacquinot .... T Spectroscopie et physique céleste.
Vassy ..... Physique de l'atmosphère.
Destouches .. Théories physiques.
M. Pruvost .. T Géologie.
Amiel ..... T Chimie (P.C.B.).
Hocart ..... T Minéralogie.
J.-P. Mathieu. T Physique (P.C.B.).
Couteaux .... T Biologie animale (P.C.B.).
May ..... Biologie animale (P.C.B.).
Choquet ..... T Calcul différentiel et intégral.
Feldmann ... Biologie (P.C.B.).
Guinier ..... T Physique (P.C.B.).
Jost ..... T Biologie (P.C.B.).
Fortet ..... T Calcul des probabilités.
Schwartz .... T Méthode Math. de la Physique.
Chouard ..... T Physiologie végétale.
Malavard ... T Aviation.
Brelot ..... T Calcul différentiel.
Normant .... T Chimie (P.C.B.).
Bénard ..... Chimie (P.C.B.).
Buvat ..... Botanique (E.N.S.).
Dugué ..... T Statistiques mathématiques.
Géloso ..... Chimie (S.P.C.N.)
Soulairac ... T Psychophysiologie.
Ulrich ..... T Physiologie végétale.
Maréchal .... T Optique théorique et appliquée.
Kirrmann ... T Théories chimiques.
Chadefaud .. Botanique.
Destriau .... Physique (M.P.C.).
Mlle Le Breton T Physiologie générale.
Salem ..... Mathématiques générales.
Esclangon ... T Physique (P.C.B.).
Lelong..... T Mathématiques générales.

Secrétaire Général ..... Ch. Monnier

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Robert BOSC

Ingénieur-Chimiste I.C.T.

1ère Thèse : Contribution à l'étude de la déméthylation des méthyl et diméthyl hydroxybenzènes.

2ème Thèse : La spectrographie de masse et ses applications analytiques.

Soutenues le 6 MARS 1956 devant la Commission d'Examen

Président : M. PASCAL

Examinateurs : - M. LAFFITTE

- M. BRUSSET

A ma Femme

A ma Fille

A mes Parents

A mes Amis

A MON MAITRE HENRY BRUSSET

Maitre de Conférences à la Sorbonne et à l'Ecole Normale Supérieure

Professeur à l'Ecole Centrale

des Arts et Manufactures

Hommage sincère et respectueux.

Ce travail a été réalisé en majeure partie au Laboratoire de Chimie Industrielle de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures de Paris.

Je tiens à remercier mon maître, le Professeur Henry Brusset pour les conseils éclairés, et la compréhension que j'ai toujours trouvés auprès de lui.

Je tiens également à remercier tous mes camarades du Laboratoire pour l'ambiance de franche camaraderie dont j'ai toujours été entouré.

Que la Direction des Houillères du Bassin de Lorraine trouve dans ce travail l'expression de ma gratitude, pour l'avoir permis.

Enfin je remercie la Direction du CERCHAR et tout le personnel de son Laboratoire de spectrographie pour l'initiation à la spectrographie infra-rouge que j'y ai reçue.

CONTRIBUTION A L'ETUDE

DE LA DEMETHYLATION

DES METHYL ET DIMETHYL HYDROXYBENZENES

- INTRODUCTION -

Les diméthylhydroxybenzènes, plus communément appelés xylénols, sont les phénols correspondant aux xylènes. Leur formule générale s'écrit :

$$C_6H_3 \quad (CH_3)_2 \quad OH$$

Il y a six isomères possibles; tous sont connus.

La Conférence Internationale de Liège, en 1930, n'a pas proposé de règle précise pour les désigner :
" On donnera aux alcoôls et aux phénols le nom de l'hydrocarbure dont ils dérivent, suivi du suffixe ol. On conservera toutefois les noms universellement adoptés comme phénol, crésol, naphtol" (loc.cit.) (1).
Elle recommande toutefois le préfixe "hydroxy" comme le seul valable. (1).
En fait la désignation des composés de la série aromatique a été remise à une conférence ultérieure (1).

De ce fait on utilise plusieurs nomenclatures pour les désigner.

a) En France et aux Etats-Unis, on numérote le noyau aromatique à partir du groupement hydroxyle qui occupe la position 1. Les groupements méthyles sont désignés par le numéro de la position qu'ils occupent.

b) En Allemagne, la position n° 1 du noyau est occupée par le premier groupement méthyle. On désigne ensuite la position du deuxième groupement méthyle et en dernier lieu celle du groupement hydroxyle.

c) En Angleterre, on utilise une nomenclature calquée sur celle utilisée pour les xylènes.

Afin d'éviter toute confusion, et pour illustrer ce que nous avons dit, nous donnons ici un tableau d'équivalence entre les diverses nomenclatures utilisées (cf. Tableau I p. 2).

Tableau I

Nomenclature de Genève	France	Amérique	Allemagne	Angleterre
diméthyl 2-3 hydroxy 1 benzène	xylénol 1-2-3	2-3-xylénol	1-2-3 xylénol	Ortho 3 xylénol
diméthyl 2-4 hydroxy 1 benzène	xylénol 1-2-4	2-4-xylénol	1-3-4 xylénol	méta - 4 xylénol
diméthyl 2-5 hydroxy 1 benzène	xylénol 1-2-5	2-5-xylénol	1 -4-5 xylénol	para-xylénol
diméthyl 2-6 hydroxy 1 benzène	xylénol 1-2-6	2-6 xylénol	1-5-6 xylénol	méta -2 xylénol
diméthyl 3-4 hydroxy 1 benzène	xylénol 1-3-4	3-4 -xylénol	1-2-4 xylénol	ortho 4 xylénol
diméthyl 3-5 hydroxy 1 benzène	xylénol 1-3-5	3-5 -xylénol	1-3-5 xylénol	méta 5 xylénol

Si le diméthyl 3-5 hydroxy 1 benzène et le diméthyl 3-4 hydroxy 1 benzène furent découverts dès 1887 par SCHULZE (2), il faut attendre la fin de la seconde guerre mondiale pour que ces produits cessent d'être des curiosités de laboratoire.

Les diméthyl hydroxy benzènes, que nous appellerons désormais xylénols, suivant la nomenclature utilisée en France, sont retirés presque exclusivement du goudron de houille. La teneur d'un goudron en xylénols dépend de l'origine du charbon traité, et surtout de la température de cokéfaction. A titre indicatif nous donnons dans le tableau II (p.3) les pourcentages relatifs aux divers xylénols contenus dans un goudron "basse température" de VELSEN en SARRE (3).

Tableau II

Composé	Volume % rapporté au goudron total	Volume % rapporté aux huiles acides de goudron
xylénol 1-2-3	0,2	0,97
xylénol 1-2-4	0,9	4,37
xylénol 1-2-5	1,1	5,34
xy lénol 1-2-6	non dosable	non dosable
xylénol 1-3-4	0,5	2,43
xylénol 1-3-5	1,3	6,31

L'influence de la température de cokéfaction sur ces pourcentages est très grande. La composition de la fraction phénolique extraite d'un goudron "haute température" (température de cokéfaction voisine de 1 000°C) est très différente de celle qu'on observe dans le cas d'un goudron "basse température" (température de cokéfaction voisine de 500°C). C'est ainsi que l'analyse des huiles phénoliques distillant avant 250° C et provenant soit d'un goudron "haute température" (1 000° C), soit d'un goudron "basse température " (450 ° - 500°C), montre (cf. Tableau III ci-dessous) que ce dernier est plus riche en xylénols que le premier (4).

TABLEAU III

Composé	Goudron "haute température" (en poids %)	Goudron "basse température" (en poids %)
Phénol	29,0	11,0
O-crésol	14,4	15,4
m-crésol	24,5	14,3
p-crésol	11,4	9,1
Xylénol 1-2-3	0,8	3,7
Xylénol 1-2-4	2,4	16,5
Xylénol 1-2-5	3,9	8,6
Xylénol 1-2-6	1,0	5,5
Xylénol 1-3-4	2,7	1,2
Xylénol 1-3-5	5,5	8,9
m éthyl phénol	2,0	1,0

Le tableau précédent nous montre clairement que les xylénols sont pyrolysés aux températures utilisées pour la cokéfaction haute température et qu'il est possible par dégradation thermique de passer des xylénols aux crésols et au phénol.

Dans notre étude sur la déméthylation thermique des xylénols, nous avons essayé de définir les conditions permettant de passer des xylénols aux crésols et au phénol.

- Références Bibliographiques -

(1) - V. GRIGNARD - Traité de Chimie Organique - T.I. p. 1077
Masson et Cie.- PARIS-1947

(2) - SCHULZE - Berichte 20-410 (1887)

(3) - A. JÄGER et G. KATWINKEL - Brennstoff-Chemie - p. 76
15 Mars 1950

(4) - B.W. JONES et M.B. NEUWORTH - Ind. Eng. Chem. p. 2875
vol. 44 - n° I2 (1952)

- Ière. P A R T I E -

- BIBLIOGRAPHIE -

- Etude Bibliographique sur la déméthylation des crésols et des xylénols -

Nous examinerons tout d'abord le cas du phénol afin de voir quelle est la stabilité propre de la fonction phénolique. MÜLLER (1), par exemple, par passage du phénol dans un tube chauffé entre 700° et 800 °C, obtenait de l'hydrogène, du benzène, des hydrocarbures aliphatiques (méthane et éthane) et un dépôt goudronneux à très forte teneur en carbone. KRAMERS (2) obtenait des résultats analogues. Depuis, aucune autre étude n'a été entreprise sur la dégradation thermique du phénol. Nous pouvons toutefois conclure, que, au-dessus de 800° C, le phénol a tendance à se dégrader en benzène.

Pyrolyse des crésols et des xylénols.

Les premières études sur la pyrolyse des crésols (3) (4) montrent que dans le cracking thermique, entre 700° et 900° C, deux réactions principales ont lieu :

- la première donne naissance à des hydrocarbures aromatiques :
- la seconde donne naissance au phénol.

On obtient, en effet, par pyrolyse des trois crésols, du phénol, du benzène, du toluène, et des goudrons. Il résulte d'autre part, de ces études, que le plus stable des trois crésols est le méta-crésol.

JONES ET NEUWORTH (5) étudient la pyrolyse des crésols et des 1-2-4 et 1-3-4 xylénols à des vitesses de circulation très élevées. Les temps de contact varient de 0,5 à 0,05 seconde. De plus, ils utilisent la vapeur d'eau comme atmosphère inerte.

Ils supposent la réaction de pyrolyse homogène et du premier ordre, en s'appuyant sur les études faites par SZWARC (6) avec du toluène et des xylènes.

Ils proposent pour ces réactions le schéma suivant :

- Ier stade - rupture de la liaison C-H dans le groupement méthyle, donnant naissance à un radical libre et à un atome d'hydrogène.

- 2ème stade- l'atome d'hydrogène libéré dans le premier stade, peut réagir sur une molécule de crésol voisine de trois façons différentes.

2a) - formation d'un complexe instable suivi par l'éjection du groupement méthyle sous forme d'un radical libre et formation de phénol.

2b) - cracking hydrogènant du groupement hydroxyle donnant de l'eau et un radical tolyle.

2c) - capture d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle donnant une molécule d'hydrogène et un radical hydroxybenzyle.

-3ème stade- Les radicaux méthyle et tolyle formés dans le second stade donnent respectivement du méthane et du toluène par capture d'hydrogène. Les radicaux hydroxybenzyle instables se dimérisent.

La dissociation de la liaison C- H (Ier stade) contrôle la vitesse de cracking. Les énergies d'activation E de cette réaction ont été calculées à partir de la courbe représentative de la fonction log k = f(I/T).
(k = constante des vitesses, T = température en degrés absolus), pour quelques composés étudiés :

méta - crésol	E = 75 K.cal.
ortho- crésol	E = 69 k.cal.
xylénol 1-2-4	E = 70 k.cal.

La figure I (p.10) représente, d'après les auteurs, la variation du logarithme de la constante des vitesses k en fonction de l'inverse de température absolue.

On voit très nettement, sur cette figure, que le méta-crésol est, des trois crésols, le plus difficile à déméthyler. (Les valeurs de la constante des vitesses, pour le para-crésol, n'ont pas été calculées par les expérimentateurs, toutefois, d'après quelques résultats obtenus, il serait légèrement plus stable, du point de vue cinétique, que l'ortho crésol).

Cette étude montre aussi que la stabilité du groupement CH_3, situé en méta par rapport à la fonction OH se manifeste dans le cas des crésols et du xylénol 1-3-4.

- Figure I -

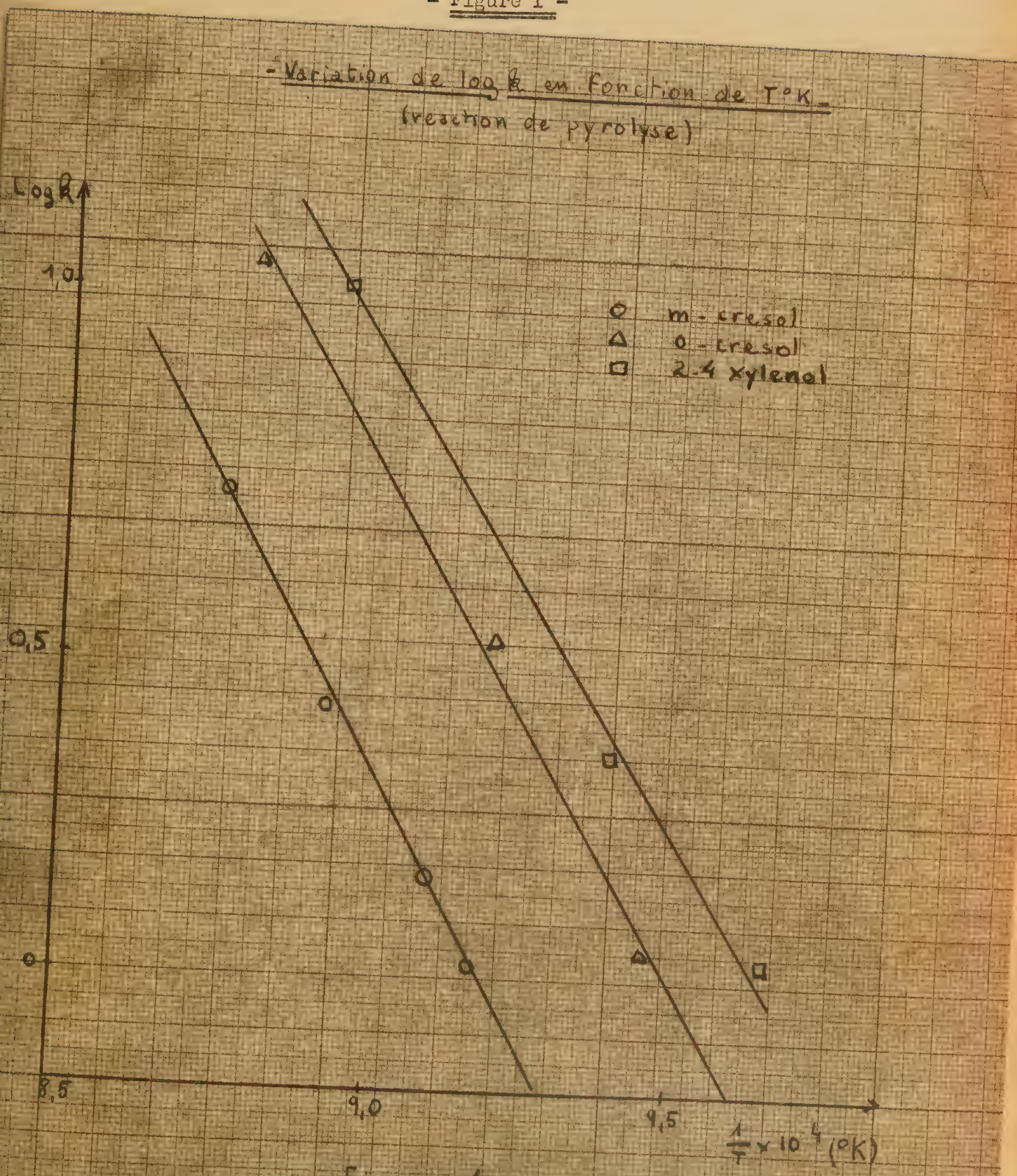
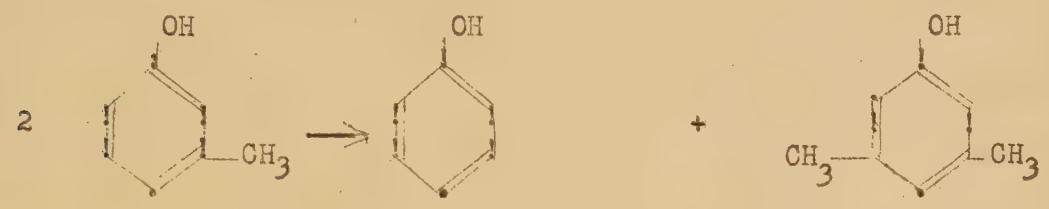


Figure 1

Cracking catalytique des crésols et des xylénols.

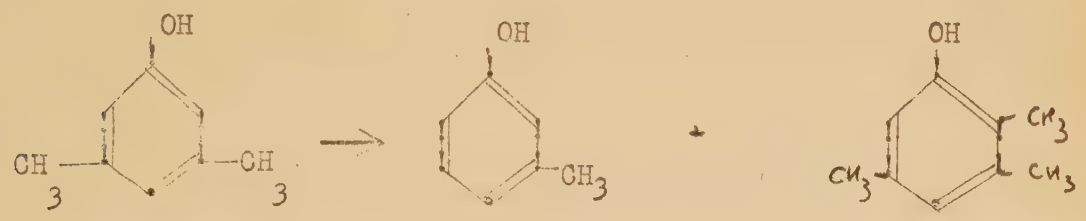
Les premiers essais de cracking catalytique des crésols (4) n'ont fait que confirmer les résultats qualitatifs obtenus au cours des premiers essais de pyrolyse.

BADDELEY (8) en étudiant l'isomérisation catalytique des crésols et des xylénols en phase liquide, constate qu'en présence de chlorure d'aluminium et à 170° C, les trois crésols se déméthylent par transfert des groupements méthyle donnant d'une part du phénol et, d'autre part, du xylénol 1-3-5;



Il constate, d'autre part, que cette réaction est une réaction équilibrée (14 moles % de phénol, 14 moles % de xylénol et 72 moles % de crésol à l'équilibre). La migration intermoléculaire des groupements méthyle est donc possible entre les molécules de phénol et de xylénol.

Dans le cas des xylénols, ce même auteur remarque le même phénomène de migration intermoléculaire. Toutefois, la température à laquelle débute cette transformation est 150° C seulement. Il y a formation de crésols et de triméthylphénols :



Enfin, il constate que les homologues du phénol s'isomérisent moins facilement que les homologues du benzène : à 100° C, tous les homologues du benzène s'isomérisent en présence de Cl_3AL, alors que dans le cas des homologues du phénol, il est nécessaire d'opérer à 135°C.

Le même phénomène se reproduit dans le cas des migrations intermoléculaires qui ont lieu à partir de 100° C dans le cas des hydrocarbures; alors que dans le cas des homologues du phénol elles ne commencent guère avant 150°-170° C. Toutefois, si on opère en présence d'agents susceptibles d'attaquer le noyau et de produire un groupement méthyle mobile, les conditions de température changent. C'est ainsi qu'on peut déméthyler le para-crésol par chauffage à 135° en présence de Cl_3Al et de toluène, bien qu'il n'y ait pas, dans les conditions précédentes, de déméthylation à cette température.

Signalons enfin que dans un essai de cracking en présence de vapeur d'eau (6) - (7), sous pression, on a pu obtenir entre 470° et 500° C jusqu'à 25 % de phénol. Il y aurait en réalité deux réactions avec les catalyseurs d'hydrogénation utilisés, la première donnant naissance à du phénol, la seconde a du toluène. Le rendement théorique de ces réactions parallèles est égal à 50 %.

Références Bibliographiques

(1) E. MÜLLER - Gasbel J. 41. p. 221 (1898)

(2) L. KRAMERS - Liebigs Ann. 189, p. 129 (1877)

(3) R. KOSAKA - J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.)34 p. 10B(Janv.1931)

(4) Y. NAKAI - Bull. Chem. Soc. Japan 5 p 136 (Avril 1930)

(5) B.W. JONES, M.B. NEUWORTH. Ind. Eng. Chem. 44, 12, p 2872 (1952)

(6) I.B. RAPOPORT, M.P. MASSINA - Chim. Comb. Sol.(U.R.S.S.) 7.p 694 (Août 1936)

(7) W.P. KONOW Chim. Comb. Solides (U.R.S.S.) 7.p 711 (Août 1936)

(8) G. BADDELEY J. Chem. Soc. p 527 (1943)

- II ème P A R T I E -

ETUDE THERMODYNAMIQUE

DE LA DEMETHYLATION

DES CRESOLS ET DES XYLENOLS

- GENERALITES -

Comme nous venons de le voir dans la première partie, les études faites précédemment sur la déméthylation des xylénols sont très peu nombreuses et fragmentaires. De plus nous avons entrepris ce travail au cours de l'année 1951, bien avant que JONES et NEUWORTH aient publié leurs travaux relatifs à la pyrolyse des crésols et du xylénol 1-2-4.

Il nous a donc paru nécessaire d'étudier thermodynamiquement la déméthylation des xylénols et prévoir ainsi les rendements théoriques correspondant aux conditions expérimentales données.

Considérons une réaction où a moles du constituant A, b moles du constituant B, ... réagissent entre elles pour donner i moles du constituant I, j moles du constituant J .... suivant l'équation stoechiométrique:

$$a\,A + b\,B \,\ldots\ldots = i\,I + j\,J + \ldots\ldots$$

Si nous désignons par ΔF_T la variation d'énergie libre, ou encore potentiel thermodynamique à pression constante, du système lorsqu'il passe de l'état initial à l'état final à la température T°K, la constante d'équilibre K_T de ce système à la température T°K est liée à ΔF_T par la relation

$$\text{Log}\ K_T = -\frac{\Delta F_T}{RT} \qquad (R = \text{Cste. des gaz parfaits})$$

La connaissance de la constante d'équilibre K_T nous permet alors de calculer le rendement thermodynamique de la réaction envisagée à la température T.

Le problème se résume ainsi au calcul de la variation d'énergie libre du système, donc à la connaissance de propriétés thermodynamiques des espèces chimiques en présence.

Dans notre cas particulier où un xylénol par déméthylations successives donne des crésols, puis du phénol, nous sommes en présence de composés très peu étudiés au point de vue thermodynamique. Les seules données que nous avons pu relever sont les chaleurs molaires de combustion à pression constante pour les 2-4, 2-5 et 3-4 xylénols (I)

Nous avons donc été amenés à adopter une méthode de calcul nous permettant de prévoir les énergies libres de formation des xylénols. Nous allons brièvement exposer la méthode de calcul choisie.

Références Bibliographiques

(I) STOHMAN, RODATZ, HERZBERG,
J. Für Praktische Chemie (2), 34, 316 (1886)

- CHAPITRE I -

- Méthode de calcul des Energies libres de Formation -

Nous utiliserons la méthode récemment proposée par J.L. FRANKLIN (2) basée sur le principe de l'additivité des propriétés thermodynamiques dans une molécule. PITZER (3) avait déjà montré, à partir de considérations théoriques, que les fonctions enthalpie et énergie libre des hydrocarbures saturés linéaires à l'état gazeux, pouvaient être exprimées en fonction du nombre d'atomes de carbone N de la molécule, de la température et de constantes caractéristiques pour l'élongation, la courbure, etc.... Ainsi l'enthalpie d'une paraffine normale est représentée par l'équation :

$$(I) \quad \frac{H^\circ - H^\circ_o}{T} = F_o + (N-I)\,S + (N-2)\,B + (N-3)\,I + 2\,V_I + (N-2)\,V_2 + F_{\text{stérique}}$$

ou H° est l'enthalpie standard du composé à la température T°K.

H°_o est l'enthalpie standard du composé à 0° K

F_o est une constante pour toutes les molécules

S est la constante relative à l'élongation de la liaison C-C

B est la constante relative à la courbure de la liaison C-C

I est la constante relative à la rotation interne

V_I est la constante de vibration caractéristique de la liaison C-H dans le groupement CH_3

V_2 est la constante de vibration caractéristique de la liaison C-H dans le groupement CH_2

F est un facteur caractéristique de l'intéraction stérique des groupements pour la molécule entière.

L'équation représentant l'énergie libre est analogue à l'équation (I) mais contient en plus le terme $-R \log \sigma$ où σ représente le facteur de symétrie du squelette carboné de la molécule, c'est-à-dire le nombre de positions indiscernables que la molécule peut prendre par une rotation rigide de la molécule entière autour d'un axe quelconque.

En augmentant le nombre de termes de l'équation (I), on peut l'appliquer aussi bien aux paraffines normales qu'aux paraffines ramifiées, comme le montre l'équation (2) suivante :

$$(2) \quad \frac{H^o - H^o_e}{T} = F_o + S\,(n_I + n_2 + n_3 + n_4 - 1)$$
$$+ B\,(2\,n_I + n_2 + n_3 + n_4 - 4)$$
$$+ I\,(n_I + n_2 + n_4 - 3) + n_I\,V_I + n_2\,V_2 + n_3\,V_3 + n_4 V_4 + F_{\text{stérique}}$$

où n_I, n_2, n_3 et n_4 représentent respectivement le nombre de groupements $-CH_3$, $=CH_2$, $-\overset{|}{C}H-$ et $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ de la molécule

V_3 représente la somme d'un terme caractéristique de la vibration de C - H dans le groupement $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$ et d'un facteur correctif empirique

V_4 est un facteur correctif empirique relatif au carbone quaternaire.

L'équation (2) peut s'écrire :

$$(3) \quad \frac{H^o - H^o_o}{T} = F_o + (n_I - 1)\,S + 2\,(n_I - 2)B + (n_I - 3)\,I + n_I\,V_I$$
$$+ n_2\,(S + B + I + V_2) + n_3\,(S + B + V_4)$$
$$+ n_4\,(S + B - I + V_4) + F_{\text{stérique}}$$

L'équation représentant l'énergie libre, bien que les constantes utilisées soient différentes et contiennent le terme $- R \log \sigma$; est de la même forme.

On voit donc bien que l'enthalpie et l'énergie libre d'une molécule paraffinique peuvent être exprimées comme la somme des contributions relatives à chacun des groupements $-CH_3$, $=CH_2$, $-\overset{|}{C}H-$ et $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ qui la constituent et de certains termes constants.

On a donc calculé à partir des données connues les incréments correspondant aux groupements $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ $-\overset{|}{C}H-$ $CH_2=$ et $-CH_3$ et les différents facteurs correctifs. De même on a calculé les contributions de chaque groupement à l'enthalpie et à l'énergie libre de formation d'une molécule.

FRANKLIN a calculé les contributions relatives aux groupements oléfiniques, acétyléniques et aromatiques. Enfin, il a complété les tableaux en y incorporant les diverses valeurs relatives aux principaux groupements non hydrocarbonés tels que les fonctions - OH, - COOH etc... Les résultats obtenus sont résumés par lui dans deux tableaux. Au moyen des valeurs données, nous sommes en mesure de calculer les énergies libres de formation ΔF_f des xylénols, des crésols et du phénol.

Calcul des Energies Libres de Formation ΔF_f

Ces énergies libres de formation ΔF_f sont exprimées en kilocalories par molécule-gramme, pour des composés à l'état de gaz parfait. Elles sont rapportées aux éléments pris dans leur état standard de référence à la température indiquée.

Nous supposerons que les molécules étudiées sont planes, exception faite pour les atomes d'hydrogène constituant les groupements méthyles, et le groupement hydroxyle. Nous savons en effet que ce dernier groupement fait, avec le plan défini par l'hexagone benzénique, un angle variant avec la nature du composé envisagé (1). Nous ne considérons toutefois, pour nos calculs, que la symétrie du squelette hydrocarboné.

Les atomes de carbone du noyau aromatique sont dans un même plan, ceci a été confirmé par plusieurs études notamment celles faites au moyen des Rayons X (4). Imaginons donc un axe passant par les atomes de carbone n° 1 et n° 4. Distinguons arbitrairement la partie située en avant du plan de l'hexagone, de la partie située en arrière de ce plan. Du fait de l'encombrement stérique très réduit des groupements méthyles, il n'y a aucune raison pour que la fonction OH soit située dans la partie avant préférentiellement à la partie arrière et inversement. Une rotation de la molécule entière de π autour de cet axe nous donnera donc une molécule non discernable de la molécule initiale. L'angle de valence fait par la fonction OH ne saurait donc entrer en ligne de compte dans nos calculs du facteur de symétrie σ tel que l'a défini J.L. FRANKLIN (2) pour l'application de sa méthode.

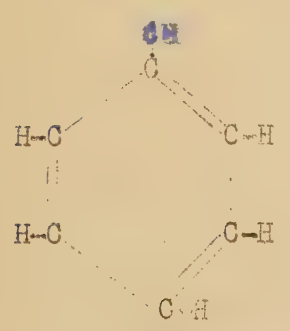
Nous rappelerons qu'il est tenu compte de la symétrie interne des divers groupements structuraux dans le calcul des increments correspondants et que seule, la symétrie de la molécule considérée comme un tout intervient pour le calcul de σ .

Ces molécules possédant une énergie de résonnance (4), cette hypothèse est des plus logiques, même si nous n'avons pas de preuve expérimentale à l'appui pour chacun des cas envisagés. Si nous ne considérions pas cette hypothèse, cela reviendrait à diminuer, en valeur absolue, l'énergie libre de formation d'une quantité proportionnelle à la température, donc à nier l'influence de la symétrie d'une molécule sur sa stabilité. Pour nous, les xylénols se présenteront comme un édifice moléculaire où tous les atomes de carbone seront dans un même plan. La position de la fonction OH n'aura aucun effet sur la symétrie de la molécule. Enfin, les atomes d'hydrogène des groupements méthyles seront disposés aux sommets d'un triangle équilatéral, base d'un tétrahèdre dont le centre est l'atome de carbone de ces groupements, la rotation de ces atomes autour de l'axe C-C sera libre et n'aura aucune influence sur la symétrie de la molécule.

Nous verrons plus loin (cf.p.28) que cette méthode de calcul nous conduit à des résultats corrects pour le phénol, seul composé dans la série pour lequel on trouve dans la littérature les énergies libres de formation à l'état gazeux.

I°.- Phénol

La molécule de phénol se compose, au point de vue structural, des groupements suivants :



5 Groupements

I groupement

I groupement OH (phénolique)

(Les doubles flèches indiquent la résonnance des liaisons carbone-carbone dans le noyau aromatique).

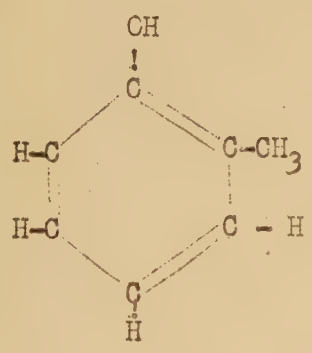
$\sigma = 2$

Nous résumons les calculs dans le tableau suivant :

	298° K	600° K	1000° K
5 C - H	5 x 4,84 = 24,20	5 x 6,78 = 33,90	5 x 9,56 = 47,80
I C -	8,76	11,18	14,76
I - OH	- 39,9	- 31,1	- 23,2
RT Log σ (σ = 2)	298 x 0,00138 = 0,41	600 x 0,00138 = 0,83	1000 x 0,00138 = 1,38
du phénol k. cal/mol.g	- 6,53	14,81	40,74

2°.- Ortho-crésol.

Sa molécule est constituée par :



4 groupements C - H

2 groupements C -

I groupement - CH_3

I groupement - OH

Le nombre de symétrie σ = I d'où RT log σ = 0. Nous présentons nos calculs de la même façon que dans le cas du phénol.

	298° K	600° K	1000°K
C-H	4 x 4,84 = 19,36	4 x 6,78 = 27,12	4 x 9,56 = 38,24
C -	2 x 8,76 = 17,52	2 x 11,18 = 22,36	2 x14,76 = 29,52
$-CH_3$	- 4,14	2,57	12,38
- OH	- 39,9	- 31,1	- 23,2
substitution I -2	0,5	0,5	0,5
o -crésol k. cal./mol. g	- 6,66	21,45	57,44

3°.- Méta-crésol.

La molécule est constituée par les mêmes groupements que celle de l'ortho-crésol. Le nombre de symétrie est toujours égal à I donc RT log σ = 0. La substitution I-2 est remplacée par la substitution I-3.

Nos calculs se résument ainsi :

		298° K	600° K	1000 ° K
4	C - H	4 x4,84 = 19,36	4 x 6,78 = 27,12	4 x 9,56 = 38,24
2	C -	2 x8,76 = 17,52	2 x 11,18 = 22,36	2 x 14,76 = 29,52
I	- O H	- 39,9	- 31,1	- 23,2
I	- CH_3	- 4,14	2,57	12,38
substitution I-3		- 0,7	- 0,7	- 0,7
ΔF_f du m-crésol en kg.cal/mol g		- 7,86	20,25	56,24

4°. - para-crésol

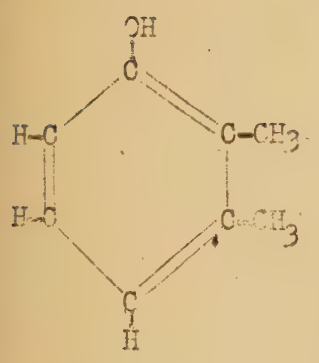
On retrouve dans la molécule de p-crésol les mêmes groupements que dans l'ortho ou le méta-crésol. Le nombre de symétrie σ est ici égal à 2, mais par contre la substitution 1-4 a un incrément nul.

Le tableau suivant résume nos calculs:

	298° K	600° K	1000° K
4 >C - H	4 x 4,84 = 19,36	4 x 6,78 = 27,12	4 x 9,56 = 38,24
2 >C -	2 x 8,76 = 17,52	2 x 11,18 = 22,36	2 x 14,76 = 29,52
1 - CH_3	- 4,14	2,57	12,38
1 - OH	- 39,9	- 31,1	- 23,2
RT Log σ (σ = 2)	2,98x0,00138= 0,41	600 x 0,00138 = 0,83	1000 x0,00138 = 1,38
ΔF_f p. crésol en k. cal/mol.g	- 6,75	21,78	58,32

5°.- Xylénol 1-2-3

La molécule se décompose en :



3 groupements >C-H

3 groupements >C-

2 groupements - CH_3

1 groupement - OH

1 substitution 1-2-3

Le facteur de symétrie σ est égal à 1 donc RT Log σ = 0.

Nous résumons les résultats comme suit :

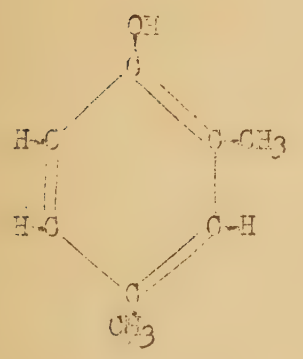
		298° K	600° K	1000° K
3	C - H	3 x 4,84 = 14,52	3 x 6,78 = 20,34	3 x 9,56 = 28,68
3	C -	3 x 8,76 = 26,28	3 x 11,18 = 33,54	5 x 14,76 = 44,28
2	$- CH_3$	2 x(-4,14) = - 8,28	2 x 2,57 = 5,14	2 x 12,38 = 24,76
I	- OH	-39,9	- 31,1	- 23,2
substitution 1-2-3		1,0	1,0	1,0
F_f Xylénol -1-2-3 en k. cal/mol.g.		- 6,38	28,92	75,52

6°.- Xylénol 1-2-4

Sa molécule contient les mêmes groupements que le xylénol étudié précédemment. Le facteur de symétrie est égal à I donc RT Log σ = 0.

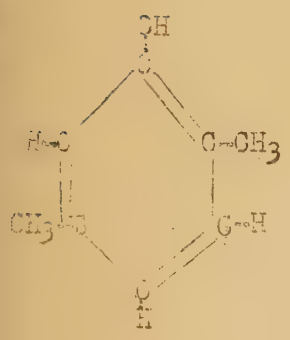
Il y a deux substitutions I-2 et I-3.

Le tableau suivant rend compte de nos calculs:



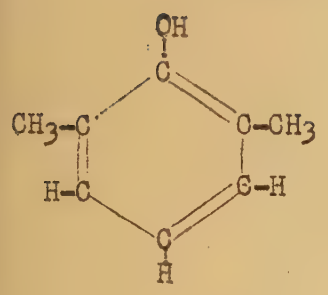
		298° K	600° K	1000° K
3	C-H	3 x 4,84 = 14,52	3 x 6,78 = 20,34	3 x 9,56 =28,68
3	C -	3 x 8,76 = 26,28	3 x 11,18 = 33,54	3 x14,76 = 44,28
2	- CH_3	2 x(-4,14)= - 8,28	2 x 2,57 = 5,14	2 x12,38 = 24,76
I	- OH	- 39,9	- 31,1	- 23,2
substitution I-2		0,5	0,5	0,5
substitution I-3		- 0,7	- 0,7	- 0,7
Δf xylénol 1-2-4 en k. cal./mol. g		- 7,58	27,72	74,32

7°. Xylénol 1-2-5.



Le représentation de cette molécule montre que le facteur de symétrie est toujours égal à I. De plus, les substitutions, par rapport à l'OH sont I-2 et I-3. Cette molécule est donc identique, au point de vue énergie libre de formation à celle de xylénol 1-2-4.

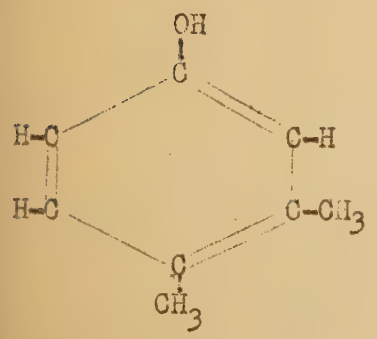
8°.- Xylénol 1-2-6



Le facteur de symétrie est ici égal à 2. D'autre part cette molécule présente une substitution I-2-3 dont il faut tenir compte. Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les résultats de nos calculs.

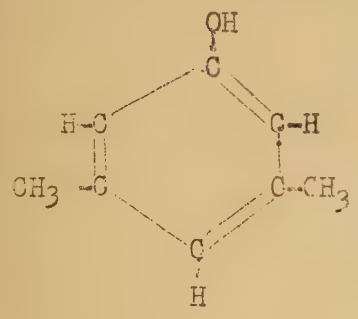
		298° K	600° K	1000° K
3	C -H	3 x 4,84 = 14,52	3 x 6,78 = 20,34	3 x 9,56 = 28,68
3	C -	3 x 8,76 = 26,28	3 x11,18 = 33,54	3 x14,76 = 44,28
2	$-CH_3$	2 x (-4,14) = -8,28	2 x 2,57 = 5,14	2 x12,38 = 24,76
I	-OH	- 39,9	- 31,1	- 23,2
substitution I-2-3		1,0	1,0	1,0
RT Log σ (σ = 2)		298 x0,00138= 0,41	600 x 0,00138 = 0,83	1000 x0,00138=1,38
F_f Xylénol 1-2-6 en K. cal/mol. g		- 5,97	29,75	76,90

9°.- Xylénol 1-3-4.



Le facteur de symétrie est égal à I donc RT Log σ =0. La molécule présente par contre les substitutions I-2 et I-3. Donc au point de vue énergie libre de formation le 3-4 xylénol est identique au 2-4 et 2-5 xylénol.

1°.- Xylénol 1-3-5.



Le facteur de symétrie σ est égal à 2.

De plus la molécule présente deux substitutions I-3.

Nos calculs sont présentés dans le tableau suivant :

	298° K	600° K	1000° K
3 C-H	3 x 3,84 = 14,52	3 x 6,78 = 20,34	3 x 9,56 = 28,68
3 C -	3 x 8,76 = 26,28	3 x 11,18 = 33,54	3 x14,76 =44,28
2 - CH_3	2 x(-4,14)= - 8,28	2 x 2,57 = 5,14	2 x12,38 =24,76
1 - OH	- 39,9	- 31,1	- 23,2
2 substitution I-3	2 x(-0,7)= - 1,4	2 x (0,7) = - 1,4	2 x(-0,7)=- 1,4
RT Log (σ = 2)	298 x0,00138= 0,41	600x 0,00138 = 0,83	1000 x0,00138=1,38
F_f Xylénol 1-3-5 en k. cal (mol.g.	- 8,37	27,35	74,50

Pour plus de clarté, nous avons groupé dans le tableau I (p. 27) les valeurs ainsi calculées. La figure II (p. 29) représentant les variations de ces énergies libres en fonction de la température, nous a permis par intrapolation, de déduire les valeurs de ΔF_f à 800° K que nous avons inclues dans le tableau I ci-après :

- Tableau I -

(ΔF_f pour les premiers termes de la série phénolique en K. cal./mol.g)

Composé	Energies libres de formation à l'état gazeux idéal.			
	298° K	600° K	800° K	1000° K
phénol	- 6,53	14,81	27,77	40,74
ortho-crésol	- 6,66	21,45	39,44	57,44
méta-crésol	- 7,86	20,25	38,24	56,24
para-crésol	- 6,75	21,78	40,05	58,52
Xylénol 1 -2-3	- 6,38	28,92	52,22	75,52
xylénol 1 -2-4	- 7,58	27,72	51,02	74,32
xylénol 1 -2-5	- 7,58	27,72	51,02	74,32
xylénol 1 -2-6	- 5,97	29,75	53,32	76,90
xylénol 1 -3-4	- 7,58	27,72	51,02	74,32
xylénol 1 -3-5	- 8,37	27,35	50,92	74,50

Pour mieux situer la valeur de nos calculs, nous rappellerons que la valeur de l'énergie libre de formation du phénol à l'état gazeux est, d'après les tables du Chemical Engineer's Handbock (5) :

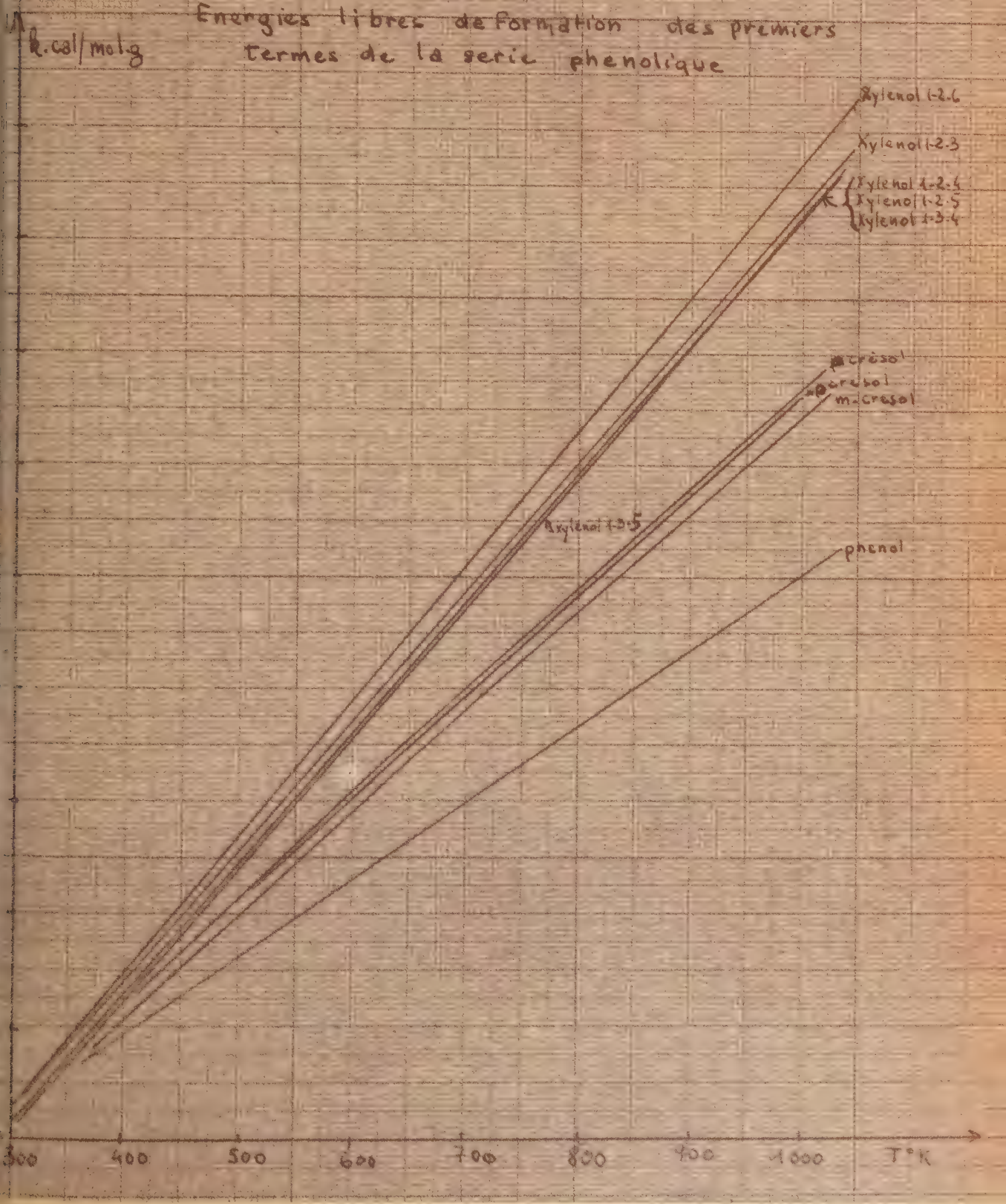
$$\Delta F_{f\ 298^\circ K} = -6{,}26 \text{ k. cal/mole g.}$$

La méthode de calcul que nous avons utilisée nous permet donc d'évaluer les énergies libres de formation à ± 0,27 k. cal/mol.g. près.

Il est utile de comparer ce tableau au tableau III (p.4) qui donne l'importance relative de chacun des composés étudiés, dans la composition de la fraction "phénols" des goudrons. Les composés ayant la plus faible énergie libre de formation seront évidemment les plus stables. Nous constatons que les xylénols à grande énergie libre de formation (xylénols 1-2-3 et 1-2-6) tendent à disparaître lorsqu'on passe des goudrons "basse température" aux goudrons "haute température". Le xylénol 1-2-6 qui possède la plus grande énergie libre de formation est en particulier tellement instable qu'il n'est pas décelé, parfois, par les méthodes chimiques d'analyse (cf. tableau II, p.3) par contre, les xylénols 1-2-4, 1-2-5 et 1-2-6 qui ont les énergies libres de formation identiques devraient se retrouver en proportions égales. Or ceci n'est approximativement vérifié que dans le cas des goudrons "haute température"; le désaccord est peut-être dû aux facteurs cinétiques, l'influence des différences entre les vitesses de réactions respectives étant plus grande à 500° C qu'à 1000° C.

- Figure II -

Energies libres de formation des premiers termes de la serie phenolique



Possédant maintenant les valeurs thermodynamiques nécessaires, dont nous discuterons plus loin la précision, nous sommes en mesure de calculer les valeurs de la constante d'équilibre K pour les réactions de dégradation des xylénols.

Références bibliographiques

(1) P. PASCAL. Chimie générale - T. 1. p 376 - Masson et Cie PARIS (1949)

(2) J.L. FRANKLIN - Ind. Eng. Chem. 41,5, 1070 à 1076 (1949)

(3) K.S. PITZER - J. Chem. Phys. 8.711 (1940)

(4) G.W. WHELAND - The Theory of resonance and its application to organic Chemistry p 185 - 186 "J. Wiley & Sons Inc." New-York.N.Y. 1944

(5) J.H. PERRY - Chemical Engineer's Handbook p.238 Mc. Graw-Hill - New-York N.Y. 1950

- CHAPITRE II -

- Equations stoechiométriques de déméthylation -

Les dérivés alkylés du benzène présentent, du point de vue qui intéresse notre étude, trois caractéristiques.

- I° - Le noyau aromatique est relativement inerte vis-à-vis des hautes températures. Il constitue un ensemble atomique très stable.

- 2° - La molécule peut se cliver facilement, sous l'influence de la chaleur, entre le noyau et le ou les groupements alkylés fixés sur ce noyau.

- 3° - Les noyaux peuvent échanger entre eux les chaines hydrocarbonées qu'ils supportent.

Ces trois caractéristiques ont servi de base à la déméthylation des xylènes, par exemple, pour lesquels on utilise

- le cracking,
- l'hydrogénolyse,
- l'échange des groupements méthyle avec le benzène

Nous allons donc prévoir ce que l'on peut attendre de ces trois méthodes lorsque nous étendons leur champ d'application aux xylénols.

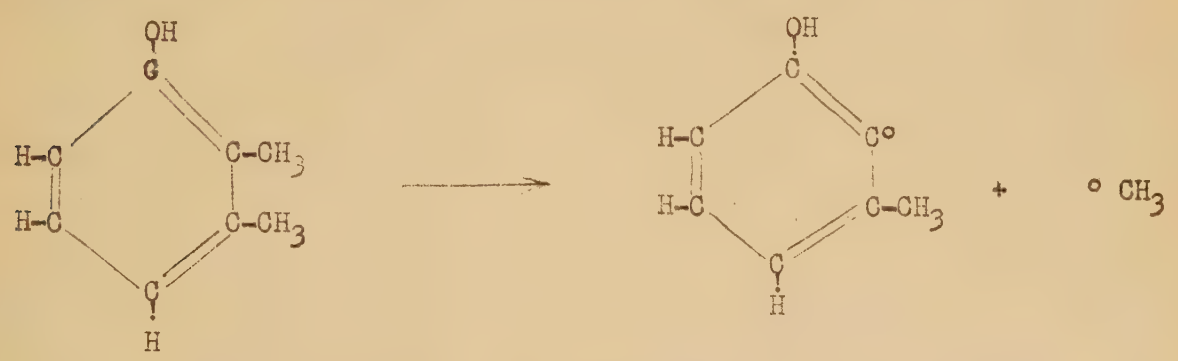
Dans cette étude, nous avons laissé de côté l'effondrement des molécules en carbone, hydrogène et oxygène. En effet, d'après la figure II (p. 29) où l'horizontale O représente l'énergie libre de formation du carbone, de la molécule H_2 et de la molécule O_2, nous pouvons prévoir les domaines de stabilité des molécules étudiées. L'abscisse des points communs à l'horizontale à $F_f = 0$ et aux courbes d'énergie libres de formation figurées donnent les températures pour lesquelles les constantes d'équilibre K de dissociation de la molécule en ses éléments sont égales à I. Pour des températures supérieures K sera plus grand que I donc l'équilibre sera en faveur de la dissociation, pour des températures inférieures l'équilibre sera favorable à la formation de la molécule à partir de ses éléments. Les températures pour lesquelles K est égal à I sont :

phénol		T = 392° K
ortho-crésol		T = 372° K
méta-crésol		T = 384° K
para-crésol		T = 370° K
xylénol 1-2-3		T = 355° K
xylénol 1-2-4	)	
xylénol 1-2-5	)	T = 364° K
xylénol 1-3-4	)	
xylénol 1-2-6		T = 350° K
xylénol 1-3-5		T = 370° K

Nous supposerons que la décomposition de ces molécules en leurs éléments ne jouera aucun rôle dans les réactions que nous étudierons, et que nous pourrons toujours nous limiter aux réactions équilibrées envisagées.

<u>Déméthylation des xylénols par cracking</u>.

La réaction de dissociation donne, abstraction faite de tout mécanisme réactionnel, deux radicaux, par exemple avec le xylénol 1-2-3 :



Or le radical CH_3 très instable, parce que très léger, va se dissocier, libérant de l'hydrogène et du carbone, ou s'unir à de l'hydrogène pour former du méthane. Le radical hydroxyméthylbenzène par capture d'un atome d'hydrogène donnera du crésol.

Sans entrer dans les mécanismes réactionnels, que nous étudierons plus loin; nous pouvons imaginer les trois équations stoechiométriques de déméthylation suivantes :

I) - Formation de crésol, de carbone et d'hydrogène.

La réaction s'écrit :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2OH = C_6H_4\ CH_3\ OH + C + H_2$$

xylénol = crésol + carbone + hydrogène

Dans le cas de la déméthylation d'un crésol nous devons remplacer le xylénol et le crésol par le crésol et le phénol respectivement.

II) - Formation de crésol et d'éthylène.

Cette réaction a lieu d'après l'équation :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH = C_6\ H_4\ CH_3\ OH + I/2\ C_2\ H_4$$

xylénol = crésol + éthylène

Si nous partons de crésol au lieu de xylénol, il convient de faire les substitutions prévues dans le cas précédent.

III) - Formation de crésol, de méthane et de carbone.

Cette réaction s'écrit :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH = C_6\ H_4\ CH_3\ OH + I/2\ CH_4 + I/2\ C$$

xylénol = crésol + méthane + carbone

en observant la même remarque pour le cas où on déméthyle un crésol

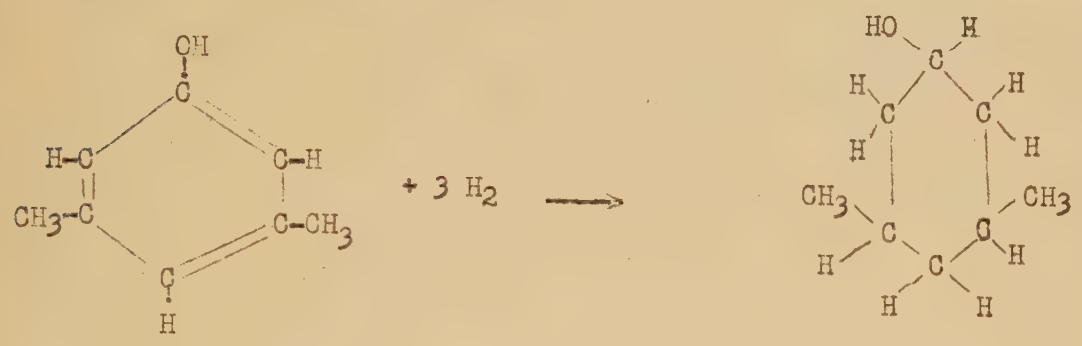
Ces équations correspondent aux produits finaux observés au cours de notre étude et aux produits finaux analogues obtenus lors de la déméthylation des xylènes. SZWARC (I) par pyrolyse du p-xylène obtient 35 % de méthane et 65 % d'hydrogène dans les produits gazeux. Dans le cas de l'o-xylène, il obtient un faible pourcentage d'hydrocarbures en C_2. Il n'observe pas, par contre, d'éthylène, les températures utilisées (700 à 850° C) étant trop faibles. Nous négligerons donc cette éventualité et nous limiterons à l'étude des trois équations proposées.

Déméthylation des xylénols par hydrogènolyse.

L'hydrogène peut réagir sur la molécule de xylénol de trois façons différentes :

Réaction A.

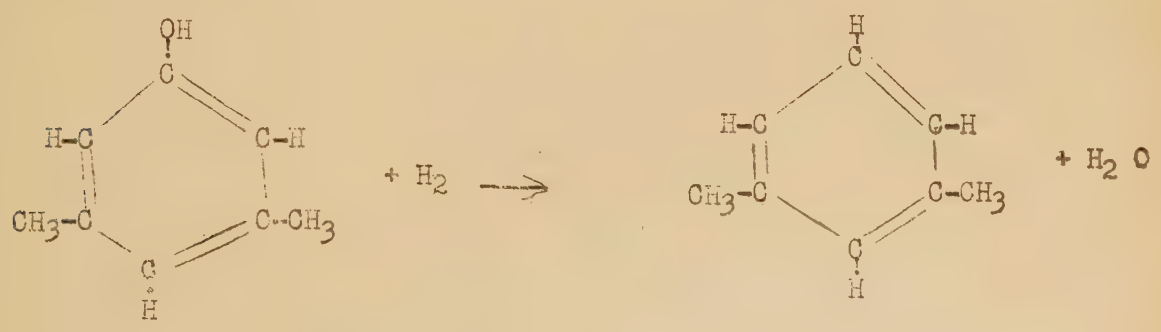
Hydrogénation des doubles liaisons du noyau aromatique suivant le schéma (cas, par exemple, de xylénol 1-3-5) :



donnant un diméthylcyclohexanol.

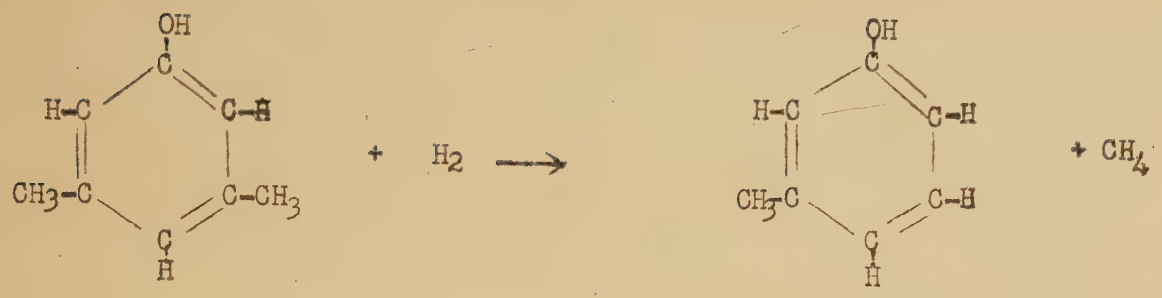
Réaction B.

Hydrogènolyse de la liaison C-OH et formation d'un diméthylbenzène et d'eau. Cette hydrogènolyse peut être suivie par l'hydrogénation du noyau aromatique. Dans le cas du xylénol 1-3-5, l'hydrogènolyse se schématise de la façon suivante :



Réaction C.

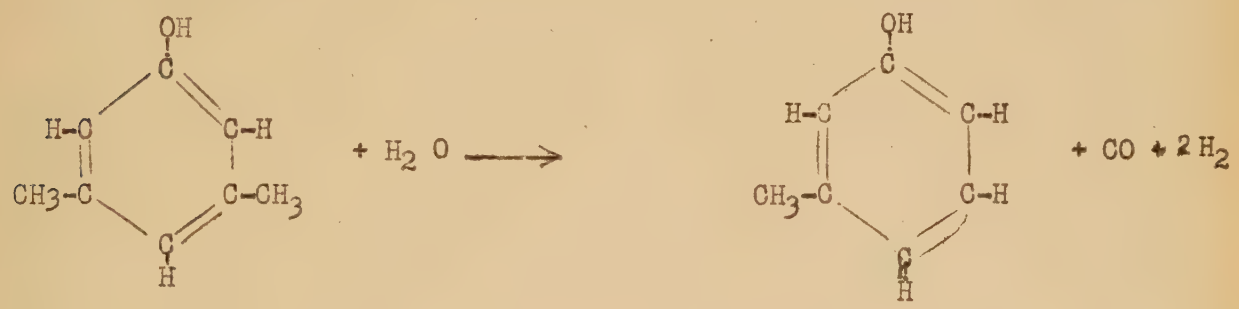
Hydrogènolyse de la liaison $C-CH_3$ avec formation de crésol et de méthane suivant l'équation (cas du xylénol 1-3-5) :



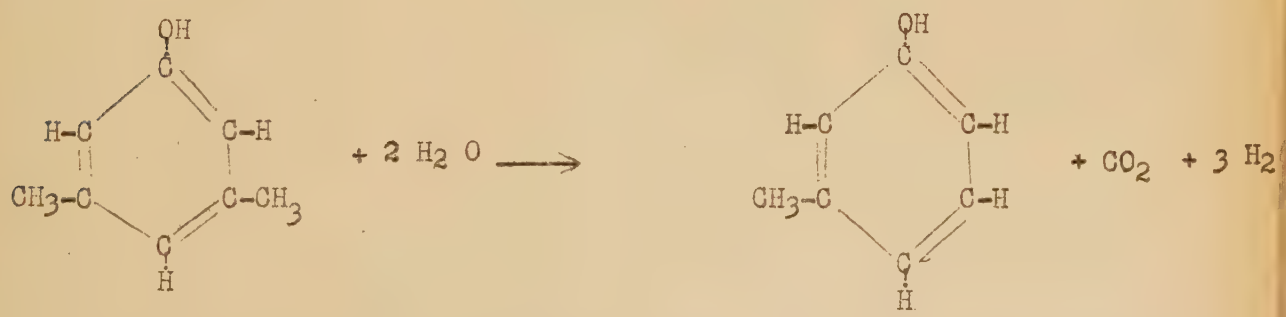
C'est cette dernière réaction, non encore étudiée, qui nous intéresse présentement. Nous allons donc l'étudier d'une façon plus détaillée.

Une telle hydrogènolyse, que nous appellerons simplement hydrogènolyse, peut s'effectuer soit avec de l'hydrogène, soit encore avec des composés, susceptibles de libérer de l'hydrogène, tels que l'eau. En effet, l'eau peut réagir sur une molécule de xylénol pour donner du CO ou du CO_2 et de l'hydrogène suivant les réactions :

a) - formation de CO et d'hydrogène :



b)- formation de CO_2 et d'hydrogène



Nous étudierons donc thermodynamiquement les trois réactions suivantes valables aussi bien pour les xylénols que pour les crésols :

Réaction I :

Formation de crésol (ou de phénol) et de méthane à partir de xylénol (ou de crésol) et d'hydrogène selon l'équation :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + H_2 = CH_4 + C_6H_4\ CH_3\ OH$$

xylénol + hydrogène = méthane + crésol

Réaction II :

Formation de crésol (ou de phénol), de méthane et de CO à partir de xylénol (ou de crésol) et d'eau suivant le schéma :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + 1/3\ H_2O = 1/3\ CO + 2/3\ CH_4 + C_6H_4\ CH_3\ OH$$

xylénol + eau = oxyde de carbone + méthane + crésol.

Réaction III :

Formation de crésol (ou de phénol), de méthane et de CO_2 à partir de xylénol (ou de crésol) et d'eau :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + 1/2\ H_2O = 1/4\ CO_2 + 3/4\ CH_4 + C_6H_4\ CH_3\ OH$$

xylénol + eau = gaz carbonique + méthane + crésol

Il nous faut signaler que l'hydrogènolyse a été appliquée avec succès à la déméthylation des xylènes, homologues hydrocarbonés des xylénols (2) (3). On a aussi réussi à déméthyler (4) (5) les crésols en présence d'eau. Les résultats obtenus au cours de ces expériences confirment les équations que nous proposons.

Déméthylation par transfert de groupements méthyle.

La déméthylation des xylénols peut encore se faire par transfert de groupements méthyle. Ce transfert peut être réalisé soit entre deux molécules également substituées, soit entre deux molécules dont l'une ne contient pas de groupements méthyle telle que le benzène ou le phénol. Nous étudierons le transfert de groupements méthyle entre les xylénols et le benzène ou le phénol.

I°.- Cas du phénol

Il y a formation de deux molécules de crésol à partir d'une molécule de xylénol et d'une molécule de phénol suivant le schéma réactionnel :

Réaction I.- $C_6 H_3 (CH_3)_2 OH + C_6 H_5 OH = 2 C_6 H_4 CH_3 OH$

xylénol + phénol = crésol

2°. - Cas du benzène

Il y a formation d'une molécule de toluène et d'une molécule de crésol à partir d'une molécule de xylénol et d'une molécule de benzène suivant la réaction :

Réaction II.- $C_6 H_3 (CH_3)_2 CH + C_6H_6 = C_6H_5CH_3 + C_6H_4CH_3 OH$

xylénol + benzène = toluène + crésol.

Ces réactions d'échange n'ont jamais été expérimentées avec les xylénols; toutefois, dans le cas des xylènes et du benzène, les nombreuses études faites (6) (7) (8) (9) (10) (11) ont prouvé l'existence de telles réactions.

Nous allons maintenant, au moyen de données thermodynamiques que nous possédons, étudier tous les schémas réactionnels proposés dans ce chapitre.

Comme les rendements thermodynamiques que nous calculerons correspondent à des états d'équilibre et que les produits obtenus renferment du crésol, il nous est nécessaire de tenir compte des phénomènes d'équilibre entre les trois crésols isomères. Par contre, pour ne pas alourdir notre exposé, nous négligerons les relations d'équilibre entre le xylénol initial, ses cinq isomères et les trois éthylphénols. Cette hypothèse simplificatrice ne peut entraîner de graves imprécisions puisque quatre xylénols sur six ont des énergies libres de formation très voisines.

Tous nos calculs thermodynamiques sont basés sur l'hypothèse que tous les produits mis en présence (exception faite pour le carbone-graphite) se trouvent à l'état gazeux parfait. Si cette hypothèse s'éloigne de la réalité aux basses températures (400° K), elle est pratiquement réalisée aux températures élevées (800° - 1000°K).

Références Bibliographiques.

(I) - M. SZWARC - J. Chem. Phys. 16,2, 128 à 136 (1948)

(2) - E. COULSON, H. HANDLEY, E.C. HOLT - J. Soc. Chem. Ind. 65, 396 à 402 (1946)

(3) - V. IPATIEFF - J.A.C.S. - 55, 3696, (1933)

(4) - I.B. RAPOPORT, M.P. MASSINA, Chim.Comb.Solides (U.R.S.S.) 7, 694 à 710 (Août 1936)

(5) - W.P. KONON - Chim.Comb.Solides (U.R.S.S.) 7,711 à 714 (Août 1936)

(6) - W.M. KUTZ, B.B. CORSON, Ind. Eng. Chem. 38, 761 (1946)

(7) - L.N. JOHANSON, K.M.WATSON - Nat. Petrol. News (Tech. Section) R. 629 (Août 1946)

(8) - G. BADDELEY - J. Chem. Soc. 527 à 531 (1943)

(9) - K. PITZER, J. SCOTT, J.A.C.S. 65, 803 (1943)

(10) - L.N. JOHANSON, K.M. WATZON, Pétrol. Proces. I.I, 67 (1946)

(11) - R.C. HANSFORD, C.G. MYERS, A.N. SACHANEN - Ind. Eng.Chem.37,671 (1945)

-=-=-=-=-=-=-=-

- CHAPITRE III -

ISOMERISATION DES CRESOLS

Les trois crésols sont susceptibles de s'isomériser, donnant lieu aux réactions équilibrées suivantes :

o-crésol $\rightleftharpoons$ p.crésol (Réaction a)

o-crésol $\rightleftharpoons$ m.crésol (Réaction b)

m-crésol $\rightleftharpoons$ p.crésol (Réaction c)

Nous devons, en outre, tenir compte de l'isomérisation en alcool benzylique ($C_6H_5 - CH_2OH$) de chacun des trois crésols. Dans le cas de l'ortho-crésol, par exemple, la réaction s'écrit :

o-crésol $\rightleftharpoons$ alcool benzylique (Réaction d)

La réaction globale représentant l'équilibre entre les quatre isomères s'obtient en combinant deux des trois premières équations avec la quatrième. Nous choisirons les réactions a, b, et d et nous désignerons par p_o, p_m, p_p et P_a les pressions partielles de l'ortho, du méta et du para-crésol et de l'alcool benzylique. Si nous opérons à pression unité nous pouvons écrire

$$P_o + p_m + p_p + P_a = I \qquad (1)$$

De plus, en désignant par K_a, K_b, K_d les constantes d'équilibre des réactions a, b, et d, et en assimilant les constituants à des gaz parfaits, nous pouvons écrire encore :

$$p_p = K_a \cdot p_o \qquad (2)$$

$$p_m = K_b \cdot p_o \qquad (3)$$

$$p_a = K_d \cdot p_o \qquad (4)$$

En combinant les relations (I), (2), (3) et (4) nous obtenons :

$$p_o = \frac{I}{I + K_a + K_b + K_d} \qquad (5)$$

Calculons donc K_a , K_b et K_d.

Calcul de K_a

La réaction a s'accompagne, d'après les valeurs données dans notre tableau d'énergies libres de formation, d'une variation d'énergie ΔF_a égale à :

à 298° K	ΔF_a	=	- 0,09 K.cal/mol.g.
à 600° K	ΔF_a	=	0,35 k.cal/mol.g.
à 800° K	ΔF_a	=	0,61 k.cal/mol.g.
à 1000° K	ΔF_a	=	0,68 k.cal/mol.g.

Comme $\text{Log } K_a = - \frac{\Delta F_a}{RT}$ il s'ensuit pour K_a les valeurs suivantes

à 298° K	K_{a298}	=	1,1
à 600° K	K_{a600}	=	0,72
à 800° K	K_{a800}	=	0,67
à 1000° K	K_{a1000}	=	0,62

Calcul de K_b

Nous avons de la même manière calculé les variations d'énergie libre ΔF_b relatives à la réaction b; entre 298° K et 1000° K elles sont constantes et égales à :

ΔF_b = - 1,20 k.cal/mol.g.

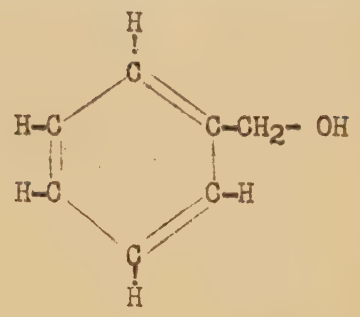
Les valeurs correspondantes de la constante d'équilibre K_b sont :

à 298° K	K_{b298}	=	7,6
à 600° K	K_{b600}	=	2,7
à 800° K	K_{b800}	=	2,1
à 1000° K	K_{b1000}	=	1,9

Calcul de K_d

La molécule d'alcool benzylique, représentée ci-contre, est constituée par

5	groupements	C - H
I	groupement	C -
I	groupement	$- CH_2 -$
I	groupement	- OH



Le nombre de symétrie σ est égal à 2.

Nous avons calculé l'énergie libre de formation de cette molécule par la méthode de FRANKLIN :

à 298° K	ΔF_f	=	- 1,18 k.cal/mol. g.
à 600° K	ΔF_f	=	23,24 k.cal/mol.g.
à 800° K	ΔF_f	=	41,88 k.cal/mol.g.
à 1000° K	ΔF_f	=	59,52 k.cal/mol.g.

A partir de ces valeurs et des valeurs correspondantes de l'orthocrésol, nous obtenons les variations d'énergie libre ΔF_d accompagnant la réaction d :

à 298° K	ΔF_d	=	5,48 k.cal/mol.g.
à 600° K	ΔF_d	=	2,79 k.cal/mol.g.
à 800° K	ΔF_d	=	2,44 k.cal/mol.g.
à 1000° K	ΔF_d	=	2,08 k.cal/mol.g .

Nous en déduisons pour K_d les valeurs suivantes :

à 298° K	$K_{d_{298}}$	=	$1,02 \times 10^{-4}$
à 600° K	$K_{d_{600}}$	=	0,096
à 800° K	$K_{d_{800}}$	=	0,239
à 1000° K	$K_{d_{1000}}$	=	0,349

Nous pouvons donc calculer les pressions partielles des crésols et de l'alcool benzylique à l'équilibre au moyen des relations (2), (3), (4) et (5). Comme nous assimilons chacun des constituants aux gaz parfaits (il s'agit ici d'isomères) les pressions partielles p_o , p_p , p_m , p_a ,exprimées en pourcent de la pression totale, sont égales au nombre de moles des espèces correspondantes contenues dans cent moles du mélange à l'équilibre.

Le tableau II a suivant (p.42) déduit de nos calculs représente la composition d'un mélange des trois crésols et d'alcool benzylique en équilibre à diverses températures.

Tableau II a

Composé	298° K	600° K	800° K	1000° K
ortho-crésol (en moles %)	10,3	22,2	25	25,8
méta-crésol (en moles %)	78,3	60,0	52,5	49,2
para-crésol (en moles %)	11,4	16,0	16,7	16,0
alcool benzylique (en moles %)	$1,05.\ 10^{-3}$	1,8	6,8	9,0

Si nous négligeons la formation d'alcool benzylique,c'est-à-dire si nous supposons que la vitesse d'isomérisation des crésols en alcool benzylique est très lente, comparée à la vitesse d'isomérisation entre eux des trois crésols, la composition du mélange des crésols en équilibre est donnée par le tableau II_b (p.42) :

Tableau II_b

Composé	298° K	600° K	800° K	1000° K
ortho-crésol (en moles %)	10,3	22,6	26,5	28,4
méta-crésol (en moles %)	78,3	61,1	55,7	54,0
para-crésol (en moles %)	11,4	16,3	17,8	17,6

En comparant les tableaux II_a et II_b nous constatons que, même à 1000°K, il y a peu de différence entre les divers pourcentages des trois crésols. Nous calculerons donc les variations d'énergie libre qui correspondent à la formation d'une molécule-gramme de crésols dont la composition est donnée dans le Tableau II_b. Nous avons trouvé les chiffres suivants :

à 298° K	ΔF_f crésols	=	- 7,61 k.cal/mol.g.
à 600° K	ΔF_f crésols	=	20,77 k.cal/mol.g.
à 800° K	ΔF_f crésols	=	38,87 k.cal/mol.g.
à 1000° K	ΔF_f crésols	=	56,95 k.cal/mol.g.

Ce sont ces valeurs que nous utiliserons dans nos calculs de variations d'énergie libre accompagnant les réactions étudiées, lorsque ces réactions donnent naissance à du crésol.

La courbe (en pointillés) de la figure III (p.45) représente la variation de l'énergie libre de formation, en fonction de la température, d'une molécule-gramme du mélange des crésols, en équilibre à cette température et dont la composition est indiquée par la figure IV (p.46). Sur ces figures nous avons tracé en traits pleins les courbes relatives à l'équilibre complet entre les trois crésols et l'alcool benzylique.

Possédant ainsi les données thermodynamiques nécessaires, nous étudierons successivement les différentes équations stoechiométriques de déméthylation proposées au chapitre II.

Avant de clore ce chapitre, signalons qu'un calcul analogue a été fait par ROSSINI et ses collaborateurs (I) pour l'isomérisation à l'état liquide de l'éthyl-benzène et des xylènes. Bien que dans notre cas les deux substituants fixés sur le noyau aromatique soient de nature différente, il est intéressant de constater que les stabilités relatives des crésols et de l'alcool benzylique sont comparables à celles observées pour les

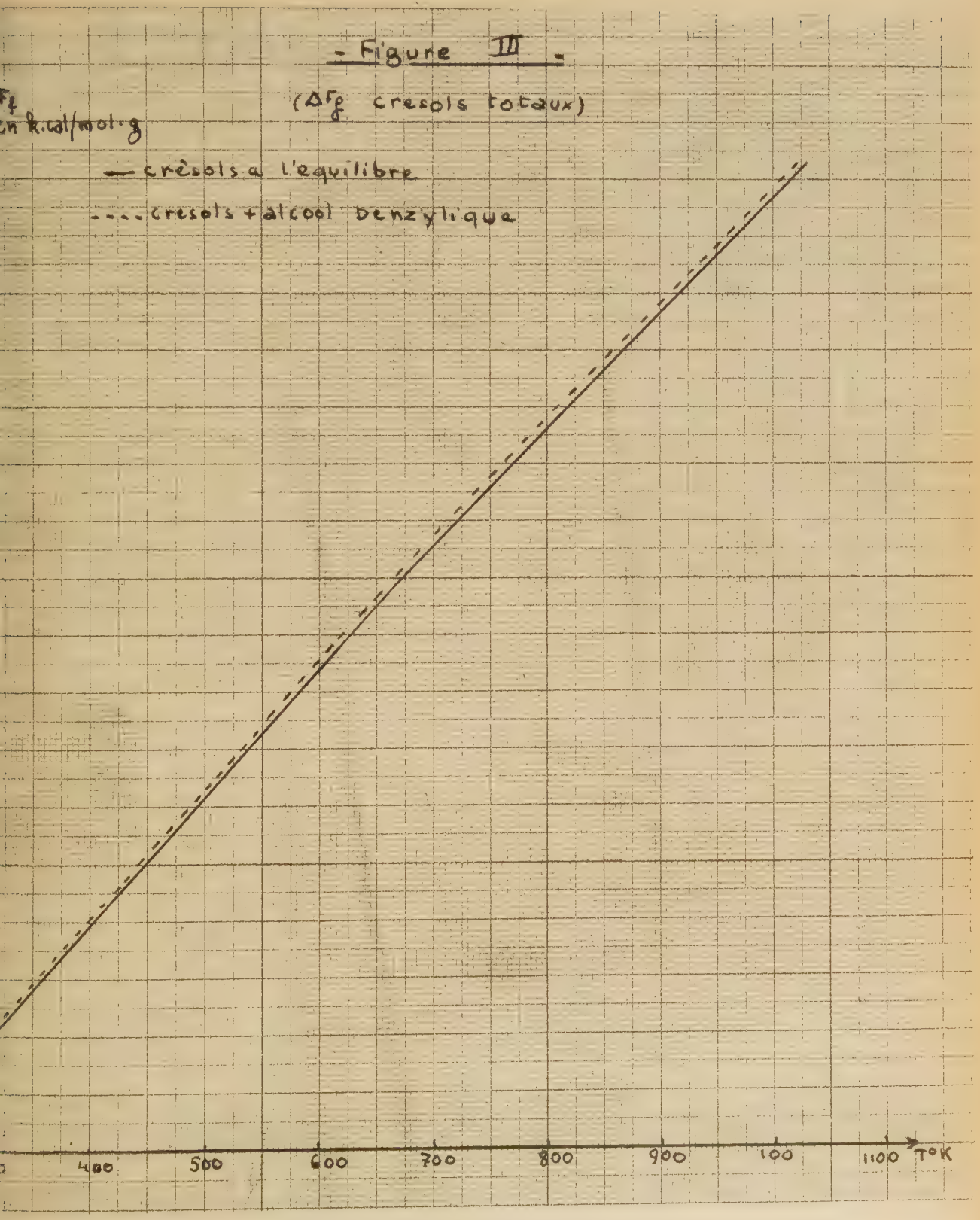
xylènes et l'éthyl-benzène. La stabilité relative d'un isomère dépendrait donc de la position des substituants et non de leur nature. Cette constatation vérifie, dans une de ses conséquences, l'hypothèse émise au Chapitre I (p. 18 et 19). d'après laquelle les molécules étudiées sont planes.

Références Bibliographiques

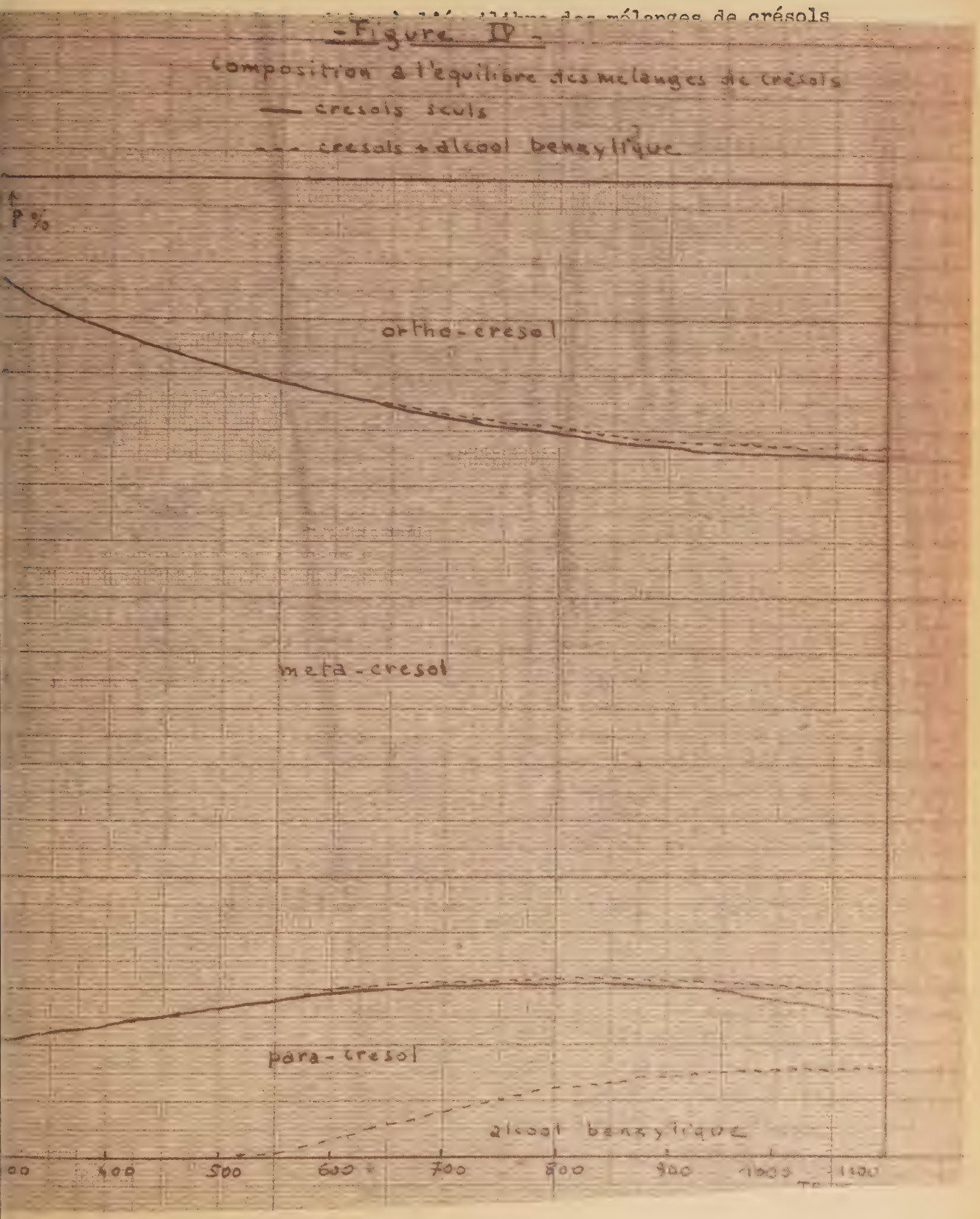
(I) - F.D. ROSSINI - Chemical Thermodynamics . p. 439 à 442
(J. WILEY & SONS. N. YORK. 1950).

- Figure III -

(ΔF_f crésols totaux)



- Figure IV -


- Figure IV -
composition à l'équilibre des mélanges de crésols
— crésols seuls
--- crésols + alcool benzylique
P %
ortho-cresol
meta-cresol
para-cresol
alcool benzylique
400
500
600
700
800
900
1000
1100

- CHAPITRE IV.-

- DEMETHYLATION DES XYLENOLS PAR CRACKING.-

Nous avons déjà vu que la déméthylation des xylénols par cracking pouvait être réalisée suivant les trois schémas réactionnels suivants :

Réaction type I -

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH = C_6H_4\ CH_3\ OH + C + H_2$$

Réaction type II.

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH = C_6H_4\ CH_3\ OH + I/2\ C_2\ H_4$$

Réaction type III.

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH = C_6H_4\ CH_3\ OH + I/2\ CH_4 + I/2\ C$$

Les variations d'énergie libre ΔF_f accompagnant ces réactions sont égales à la somme des énergies libres de formation des composés issus de la réaction, diminuée de la somme des énergies libres de formation des constituants de l'état initial.

Nous avons calculé les variations d'énergie libre ΔF_I ,ΔF_{II},ΔF_{III} correspondant aux trois réactions proposées, au moyen des énergies libres de formation calculées dans les chapitres précédents (Les valeurs correspondant au méthane et à l'éthylène sont tirées des tables de PARKS et HUFFMAN) (I). Nous avons résumé nos résultats dans le tableau III suivant :

Tableau III

-Variation d'énergie libre Δ F pour les réactions de cracking-

Composé	type de réaction	ΔF. (en K.cal) 298° K	600° K	800° K	1000° K
Xylénol 1-2-3	I	- 1,23	- 8,15	- 13,35	- 18,57
	II	+ 7,12	+ 2,71	- 0,56	- 3,75
	III	- 7,30	-10,95	- 13,65	- 16,37
Xylénol 1-2-4	I	- 0,03	- 6,95	- 12,15	- 17,37
	II	+ 8,32	+ 3,91	+ 0,64	- 2,55
	III	- 6,10	- 9,75	- 12,45	- 15,17
Xylénol 1-2-5	I	- 0,03	- 6,95	- 12,15	- 17,37
	II	+ 8,32	+ 3,91	+ 0,64	- 2,55
	III	- 6,10	- 9,75	- 12,45	- 15,17
Xylénol 1-2-6	I	- 1,64	- 8,98	- 14,35	- 19,95
	II	+ 6,71	+ 1,88	- 1,66	- 5,13
	III	- 7,71	- 11,78	- 14,75	- 17,75

Tableau III (suite)

- Variation d'énergie libre ΔF pour les réactions de cracking (suite)-

Xylénol 1-3-4	I	- 0,03	- 6,95	- 12,15	- 17,37
	II	+ 8,32	+ 3,91	+ 0,64	- 2,55
	III	- 6,10	- 9,75	- 12,45	-15,17
Xylénol 1-3-5	I	+ 0,76	- 6,58	- 12,05	-17,55
	II	+ 9,11	+ 4,28	+ 0,74	- 2,73
	III	- 5,31	- 9,38	- 12,35	- 15,35
Ortho-crésol	I	+ 0,13	- 6,64	- 11,48	- 16,65
	II	+ 8,48	+ 4,22	+ 1,31	- 1,83
	III	- 5,94	- 9,44	- 11,97	- 14,50
Méta-crésol	I	+ 1,33	- 5,34	- 10,66	- 15,45
	II	+ 9,68	+ 5,42	+ 2,51	- 0,63
	III	- 4,74	- 8,24	- 10,77	-13,30
Para-crésol	I	+ 0,22	- 6,97	- 12,09	-17,53
	II	+ 8,57	+ 3,89	+ 0,70	- 2,71
	III	- 5,85	- 9,77	- 12,58	-15,38

Utilisant la formule

$$\text{Log } K = \frac{-\Delta F}{RT}$$

Nous avons calculé, à partir des valeurs trouvées pour ΔF, les constantes d'équilibre K_I, K_{II}, K_{III} relatives aux réactions I, II et III étudiées, et nous les avons groupées dans le tableau suivant :

- Tableau IV -

- Constantes d'équilibre des réactions de cracking -

Composé	Type de réaction	Valeurs des constantes d'équilibre			
		298° K	600 ° K	800° K	1000° K
Xylénol 1-2-3	I	$e^{2,1}$	$e^{6,8}$	$e^{8,4}$	$e^{9,4}$
	II	e^{-12}	$e^{-2,28}$	$e^{0,35}$	$e^{1,9}$
	III	e^{12}	$e^{9,2}$	$e^{8,6}$	$e^{8,2}$
Xylénol 1-2-4	I	$e^{0,05}$	$e^{5,8}$	$e^{7,6}$	$e^{8,8}$
	II	e^{-14}	$e^{-3,3}$	$e^{-0,40}$	$e^{1,3}$
	III	e^{10}	$e^{8,2}$	$e^{7,8}$	$e^{7,7}$
Xylénol 1-2-5	I	$e^{0,05}$	$e^{5,8}$	$e^{7,6}$	$e^{8,8}$
	II	e^{-14}	$e^{-3,3}$	$e^{-0,40}$	$e^{1,3}$
	III	e^{10}	$e^{8,2}$	$e^{7,8}$	$e^{7,7}$
Xylénol 1-2-6	I	$e^{2,8}$	$e^{7,5}$	$e^{9,0}$	$e^{10,1}$
	II	$e^{-11,5}$	$e^{-1,6}$	$e^{1,0}$	$e^{2,6}$
	III	e^{13}	$e^{9,9}$	$e^{9,3}$	$e^{8,8}$

Tableau IV (suite)

Xylénol 1-3-4	I	o 0,05	e 5,8	e 7,6	e 8,8
	II	o -14	e -3,3	e - 0,40	e 1,3
	III	o 10	o 8,2	e 7,8	o 7,7
Xylénol 1-3-5	I	o -1,3	e 5,5	o 7,6	e 8,9
	II	e -15	e -3,6	e -0,46	e 1,4
	III	o 9	o 7,9	e 7,8	e 7,8
Ortho-crésol	I	e -0,22	e 5,6	e 7,2	e 8,4
	II	e -14	e -3,5	e -0,83	e 0,95
	III	e 10	e 7,9	e 7,5	e 7,3
Méta-crésol	I	e -2,2	e 4,5	e 6,7	e 7,8
	II	e -16	e -4,5	e -1,5	e 0,34
	III	e 8,0	e 6,9	e 6,8	e 6,7
Para-crésol	I	e -0,37	e 5,7	e 7,6	e 8,9
	II	e -14	e -3,2	e -0,44	e 1,4
	III	e 9,9	e 8,2	e 7,9	e 7,8

Les figures V et VI (p.53,54) représentent les variations de K_I , K_{II}, K_{III} pour chacun des xylénols et des crésols, en fonction de la température. Nous parlerons, un peu plus loin, de l'interprétation de ces courbes.

Nous pouvons prévoir les rendements thermodynamiques relatifs à chacun des xylénols et crésols dans chacun des trois cas considérés. Nous savons, en effet, que, par exemple, pour la réaction I :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ \ OH \longrightarrow C_6\ H_4CH_3OH + C + H_2$$

on peut écrire en première approxi mation (en supposant les constituants à l'état gazeux idéal, excepté le carbone qui est solide).

$$K_I = \frac{P_{crésol} \cdot p_{H_2}}{P_{Xylénol}} = \frac{(n_{crésol})(n_{H_2})}{n_{Xylénol}} \left[\frac{P}{n_T}\right] \quad (2\text{-I})$$

où :

$P_{crésol}$ = pression partielle du crésol à l'équilibre

p_{H_2} = pression partielle de l'hydrogène à l'équilibre

$P_{Xylénol}$ = pression partielle du xylénol à l'équilibre

et P = pression totale à l'équilibre

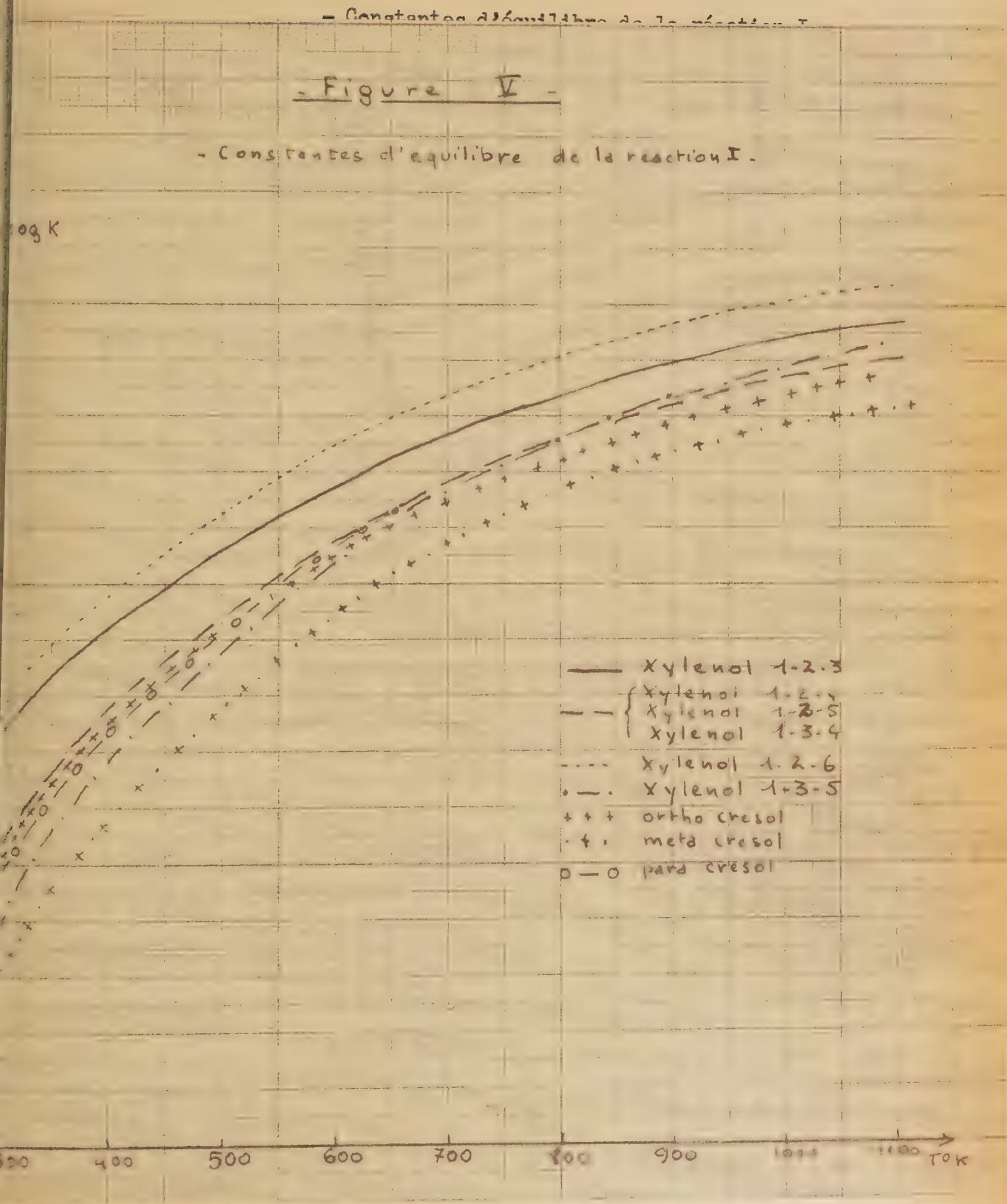
$n_{crésol}$ = nombre de moles de crésol à l'équilibre

n_{H_2} = " " d'hydrogène "

$n_{xylénol}$ = " " xylénol "

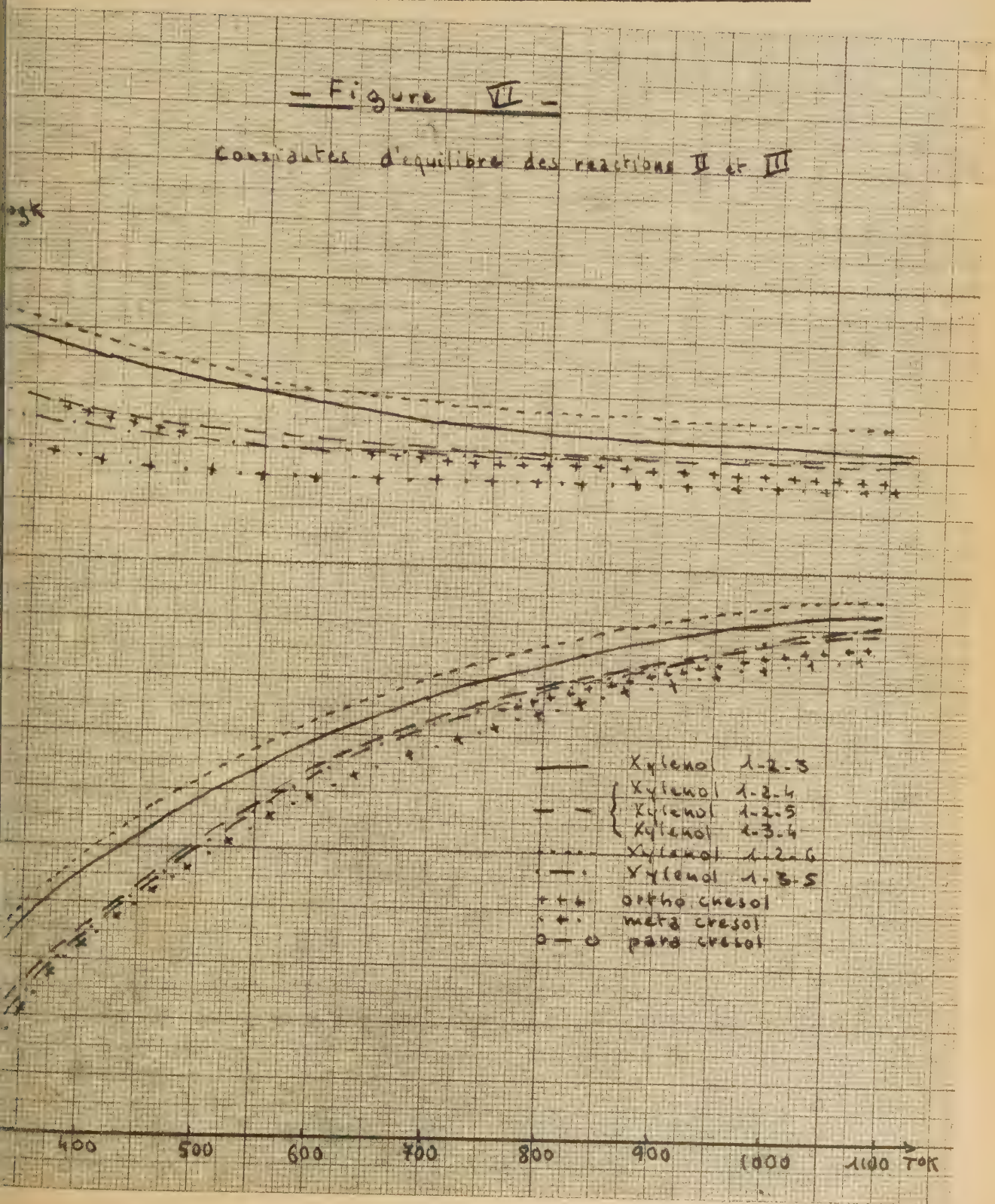
n_T = " total de moles à l'équilibre

- Figure V -


- Figure V -
- Constantes d'equilibre de la reaction I.
log K
Xylenol 1-2-3
Xylenol 1-2-4
Xylenol 1-2-5
Xylenol 1-3-4
Xylenol 1-2-6
Xylenol 1-3-5
ortho cresol
meta cresol
para cresol
400
500
600
700
900
T°K

- Figure VI-

- Constantes d'équilibre des réactions II et III -



soit η_I le rendement thermodynamique, exprimé en moles de crésols formées à partir d'une mole de xylénol; on voit immédiatement que

$$n_I = n_{H2}$$

$$n_{xylénol} = I - \eta_I$$

donc :

$$n_T = I - \eta_I + 2\,\eta_I = I + \eta_I$$

L'équation d'équilibre écrite précédemment devient :

$$K_I = \frac{\eta_I^{\,2}\ P}{(I - \eta_I)(I + \eta_I)} = \frac{\eta_I^{\,2}\ P}{I - \eta_I^{\,2}}$$

et le rendement η_I s'exprime par la relation

$$\eta_I = \sqrt{\frac{K_I}{P + K_I}} \qquad \text{(Equ. I')}$$

si nous opérons à la pression unité (P = 1 atmosphère) le rendement η_I devient

$$\eta_I = \sqrt{\frac{K_I}{I + K_I}} \qquad \text{(Equ. I)}$$

Cette relation est encore valable dans le cas des crésols. Il suffit de remplacer dans notre raisonnement les mots xylénols et crésols par crésols et phénol respectivement, η_I exprimant alors le nombre de moles de phénol pouvant être obtenues à partir d'une mole d'un des trois crésols.

Le rendement thermodynamique η_2 de la réaction II

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ CH \longrightarrow C_6\ H_4CH_3\ OH + 1/2\ C_2H_4$$

se calcule de la même façon, il est lié à K_{II} et P par la relation suivant

$$\frac{K_{II}}{\sqrt{P}} = \frac{\eta_2^{\,3/2}}{\sqrt{2}\,(I - \eta_2)\,(I + \eta_2/4)^{1/2}} \qquad \text{(Equ. II')}$$

Si on opère à la pression unité cette relation se simplifie :

$$K_{II} = \frac{\eta_2^{3/2}}{\sqrt{2}\,(1 - \eta_2)\,(1 + \eta_2/2)^{1/2}} \qquad \text{(Equ. II)}$$

Le rendement η_3 de la réaction III

$$C_6H_3\,(CH_3)_2\,OH \longrightarrow C_6H_4\;CH_3\,OH + 1/2\,CH_4 + 1/2\,C$$

se calcule d'une façon identique. Il est lié à K_{III} et à P par la même relation que η_2 (Equ. II' et II) ce qui était à prévoir étant donné l'analogie des équations stoéchiométriques des réactions II et III :

$$\frac{K_{III}}{\sqrt{P}} = \frac{\eta_3^{3/2}}{2\,(1 - \eta_3)\,(1+\eta_3/2)^{1/2}} \qquad \text{(Equ. III')}$$

$$\text{et } K_{III} = \frac{\eta_3^{3/2}}{\sqrt{2}\,(1-\eta_3)\,(1 + \eta_3/2)^{1/2}} \qquad \text{(Equ. III)}$$

La résolution des équations I, II et III, au moyen des valeurs obtenues précédemment pour K_I , K_{II} et K_{III}, nous donne les valeurs des rendements thermodynamique η_I, η_2 et η_3 . Les résultats sont reunis dans le tableau qui suit, les rendements étant exprimés en moles de crésols (mélange des trois isomères en équilibre) obtenues à partir d'une mole de xylénol; ou dans le cas des crésols en moles de phénols obtenues à partir d'une mole de crésol.

Tableau V

Rendements thermodynamiques des réactions de cracking.

Composé	Type de réaction	Rendement η en moles de crésols/ Mols de xylénol			
		298° K	600° K	800° K	1 000°K
Xylénol 1-2-3	I	0,94	0,99	0,99	0,99
	II	3.10^{-3}	0,27	0,67	0,94
	III	0,99	0,99	0,99	0,99
Xylénol 1-2-4	I	0,73	0,99	0,99	0,99
	II	10^{-3}	0,11	0,58	0,84
	III	0,99	0,99	0,99	0,99
Xylénol 1-2-5	I	0,73	0,99	0,99	0,99
	II	10^{-3}	0,11	0,58	0,84
	III	0,99	0,99	0,99	0,99
Xylénol 1-2-6	I	0,96	0,99	0,99	0,99
	II	5.10^{-3}	0,35	0,83	0,96
	III	0,99	0,99	0,99	0,99
Xylénol 1-3-4	I	0,71	0,99	0,99	0,99
	II	10^{-3}	0,11	0,58	0,84
	III	0,99	0,99	0,99	0,99

Tableau V (suite)

ylénol 1-3-5	I	0,45	0,99	0,99	0,99
	II	10^{-4}	0,10	0,56	0,86
	III	0,99	0,99	0,99	0,99
tho-crésol *	I	0,67	0,99	0,99	0,99
	II	10^{-3}	0,11	0,52	0,81
	III	0,99	0,99	0,99	0,99
ta-crésol *	I	0,35	0,99	0,99	0,99
	II	3.10^{-5}	0,05	0,38	0,74
	III	0,99	0,99	0,99	0,99
ara-crésol *	I	0,77	0,99	0,99	0,99
	II	10^{-3}	0,15	0,58	0,86
	III	0,99	0,99	0,99	0,99

L'astérisque indique que les rendements sont exprimés en moles de phénol obtenues à partir d'une mole de crésol.

Conclusions.

Le tableau V nous montre clairement que la déméthylation des xylénols, suivant les trois schémas envisagés, est possible, et que les rendements, à 1000° K, sont excellents dans les trois cas. Nous allons étudier l'influence des facteurs température et pression sur les trois réactions.

Influence de la température.

La figure V (p.53) traduit l'influence de la température sur les constantes d'équilibre K_I et K_{II} relatives aux réactions I et II. Si K_I est, dans le domaine de température étudié, supérieur à K_{II}, K_{II} croit plus rapidement que K_I. Ceci est dû au fait que la formation d'éthylène est très endothermique par rapport à ses éléments, C et H_2. Il est donc probable qu'aux températures élevées (au-dessus de 1000° K) la déméthylation se ferait avec formation d'éthylène.

Sur la figure VI (p. 54) nous pouvons voir que K_3 décroit très sensiblement avec la température. Ceci est conforme aux observations faites sur la stabilité du méthane (1) dont 18 % sont dissociés à 1000° K.

La comparaison des figures V et VI nous permet d'établir qu'aux basses températures (300° K), la déméthylation se fera de préférence avec formation de méthane (réaction III). Au fur et à mesure que la température s'élève, la tendance à produire de l'hydrogène (réaction I) se manifeste, puis prédomine aux environs de 1000° K tandis que la proportion d'éthylène formé (réaction II) croît.

Influence de la pression.

L'équation I' (p. 55) indique que le rendement η_I de la réaction I est d'autant plus élevé que la pression est plus faible.

En effet :

$$\eta_I = \sqrt{\frac{K_I}{P + K_I}}$$

Toutefois K_I étant très grand aux hautes températures, l'influence de la pression ne se fait sentir que si la pression est grande. Pour les pressions normales (de 1 à 50 kg/cm2) on peut négliger l'influence de la pression sur le rendement aux températures supérieures à 800°K.

Les réactions II et III s'effectuent avec une augmentation de volume égale à 50 %. Une augmentation de pression diminuera donc le rendement d'après les équations II' et III' :

$$\frac{K_{II}}{\sqrt{P}} = \frac{\eta_2^{3/2}}{\sqrt{2}\,(I - \eta_2)\,(I + \eta_2)^{1/2}} \qquad \text{(Equ. II')}$$

$$\frac{K_{III}}{\sqrt{P}} \quad \frac{\eta_3^{3/2}}{\sqrt{2}\,(I - \eta_3)\,(1 + \eta_3)^{1/2}} \qquad \text{(Equ. III')}$$

Pour conclure, nous pouvons dire que ces trois réactions devront se faire à la plus haute température et à la plus faible pression, de manière à se placer dans les meilleures conditions pour l'obtention de bons rendements. La dilution dans un gaz inerte qui revient à diminuer la pression ne pourra qu'augmenter les rendements théoriques.

Références Bibliographiques

(I) PARKS G.S. et HUFFMAN H.M. "Free Energies of Some organic compounds" (Chemical Catalog Co - New York 1932) p.99

(2) " " " " " " p. 218 et 219.

CHAPITRE V

- DEMETHYLATION DES XYLENOLS par HYDROGENOLYSE.-

Nous rappellerons les trois équations de réaction que nous avons proposées au chapitre II. Ces réactions sont :

Réaction I.

Formation de crésols et de méthane à partir de xylénol et d'hydrogène

$$C_6H_3(CH_3)_2OH + H_2 = CH_4 + C_6H_4CH_3OH$$

Réaction IIa

Formation de crésols, de méthane et d'oxyde de carbone à partir de xylénol et d'eau :

$$C_6H_3(CH_3)_2OH + 1/3\ H_2O = 1/3\ CO + 2/3\ CH_4 + C_6H_4CH_3OH$$

Réaction IIb

Formation de crésols, de méthane et de gaz carbonique à partir de xylénol et d'eau :

$$C_6H_3(CH_3)_2OH + 1/2\ H_2O = 1/4\ CO_2 + 3/4\ CH_4 + C_6H_4CH_3OH$$

Ces équations sont valables aussi pour les crésols; il suffit de remplacer les termes xylénols et crésols par crésol et phénol respectivement.

Comme dans le précédent chapitre nous avons calculé les variations d'énergie libre ΔF_I, ΔF_{IIa} et ΔF_{IIb} accompagnant les réactions I, II_a et II_b au moyen des énergies libres de formation déjà calculées et des énergies libres de formation de CO, CO_2 et de H_2O données par THACKER (I)(pour les données relatives à CH_4, voir le chapitre précédent).

Nous avons résumé nos résultats dans le tableau VI suivant:

- Tableau VI -

Variations d'énergie libre dans les réactions d'hydrogénolyse

Composé	Type de réaction	ΔF en K.cal/mol.g. 298° K	600°K	800° K	1000° K
Xylénol 1-2-3	I	- 13,37	-13,75	- 13,95	- 14,17
	II_a	- 2,04	- 7,94	- 12,09	- 16,27
	II_b	- 6,57	- 10,38	- 13,12	- 15,93
Xylénol 1-2-4	I	- 12,27	- 12,55	- 12,75	- 12,97
	II_a	- 0,84	- 6,74	- 10,89	- 15,07
	II_b	- 5,37	- 9,18	- 11,92	- 14,73
Xylénol 1-2-5	I	- 12,17	- 12,55	- 12,75	- 12,97
	II_a	- 0,84	- 6,74	- 10,89	- 15,07
	II_b	- 5,37	- 9,18	- 11,92	- 14,73
Xylénol 1-2-6	I	- 13,78	-14,58	- 15,05	- 15,55
	II_a	- 2,45	- 8,77	- 13,19	- 17,65
	II_b	- 6,98	- 11,21	- 14,22	- 17,31
Xylénol 1-3-4	I	- 12,17	- 12,55	- 12,75	- 12,97
	II_a	- 0,84	- 6,74	- 10,87	- 15,07
	II_b	- 5,37	- 9,18	- 11,92	- 14,75

Tableau VI (suite)

Xylénol 1-3-5	I	- 11,38	- 12,18	- 12,65	- 13,15
	II_a	- 0,05	- 6,37	- 10,79	- 15,25
	II_b	- 4,58	- 8,81	- 11,82	- 14,91
Ortho-crésol	I	- 12,01	- 12,24	- 12,08	- 12,25
	II_a	- 0,68	- 6,43	- 10,22	- 14,35
	II_b	- 5,21	- 8,87	- 11,25	- 14,01
Méta-crésol	I	- 10,81	- 11,04	- 10,88	- 11,05
	II_a	+ 0,52	- 5,23	- 9,02	- 13,15
	II_b	- 4,01	- 7,67	- 10,05	- 12,81
Para-crésol	I	- 11,92	- 12,57	- 12,69	- 13,13
	II_a	- 0,59	- 6,76	- 10,83	- 15,23
	II_b	- 5,12	- 9,20	- 11,86	- 14,89

A partir de ces valeurs de ΔF nous avons calculé les constantes d'équilibre K relatives à chacune des réactions I, II_a, II_b, utilisant la formule

$$\text{Log } K = -\frac{\Delta F}{RT}$$

Le tableau VII, ci-après, nous donne les valeurs de K_I, K_{IIa}, et K_{IIb}.

- Tableau VII -

Constantes d'équilibre des réactions d'hydrogénolyse.

Composé	type de réaction	Constantes d'équilibre 298°K	600° K	800°K	1000° K
Xylénol 1-2-3	I	$e^{22,6}$	$e^{11,6}$	$e^{8,72}$	$e^{7,16}$
	II a	$e^{3,46}$	$e^{6,73}$	$e^{7,54}$	$e^{8,22}$
	II b	$e^{11,1}$	$e^{8,8}$	$e^{8,26}$	$e^{8,05}$
Xylénol 1-2-4	I	$e^{20,7}$	$e^{10,6}$	$e^{8,40}$	$e^{6,55}$
	II a	$e^{1,42}$	$e^{5,7}$	$e^{6,87}$	$e^{7,50}$
	II b	$e^{9,1}$	$e^{7,8}$	$e^{7,52}$	$e^{7,43}$
Xylénol 1-2-5	I	$e^{20,7}$	$e^{10,6}$	$e^{8,40}$	$e^{6,55}$
	II a	$e^{1,42}$	$e^{5,7}$	$e^{6,87}$	$e^{7,50}$
	II b	$e^{9,1}$	$e^{7,8}$	$e^{7,52}$	$e^{7,43}$
Xylénol 1-2-6	I	$e^{23,3}$	$e^{12,3}$	$e^{9,48}$	$e^{7,86}$
	II a	$e^{4,15}$	$e^{7,4}$	$e^{8,32}$	$e^{8,92}$
	II b	$e^{11,6}$	$e^{9,5}$	$e^{8,97}$	$e^{8,74}$
Xylénol 1-3-4	I	$e^{20,7}$	$e^{10,6}$	$e^{8,40}$	$e^{6,55}$
	II a	$e^{1,42}$	$e^{5,7}$	$e^{6,87}$	$e^{7,50}$
	II b	$e^{9,1}$	$e^{7,8}$	$e^{7,52}$	$e^{7,43}$

Tableau VII (suite)

Xylénol 1-3-5	I	$e^{19,3}$	$e^{10,3}$	$e^{7,98}$	$e^{6,63}$
	II a	$e^{0,008}$	$e^{5,4}$	$e^{6,80}$	$e^{7,69}$
	II b	$e^{7,85}$	$e^{7,75}$	$e^{7,48}$	$e^{7,53}$
Ortho-crésol	I	$e^{20,4}$	$e^{10,4}$	$e^{7,54}$	$e^{6,18}$
	II a	$e^{1,15}$	$e^{4,5}$	$e^{6,44}$	$e^{7,20}$
	II b	$e^{8,85}$	$e^{7,50}$	$e^{7,10}$	$e^{7,05}$
Méta-crésol	I	$e^{18,3}$	$e^{9,36}$	$e^{6,86}$	$e^{5,57}$
	II a	$e^{-0,88}$	$e^{4,4}$	$e^{5,69}$	$e^{6,63}$
	II b	$e^{6,8}$	$e^{6,5}$	$e^{6,34}$	$e^{6,45}$
Para-crésol	I	$e^{20,2}$	$e^{10,6}$	$e^{8,00}$	$e^{6,63}$
	II a	$e^{1,0}$	$e^{5,7}$	$e^{6,84}$	$e^{7,69}$
	II b	$e^{8,7}$	$e^{7,8}$	$e^{7,50}$	$e^{7,44}$

Les figures VIII et IX (p.67 - 68) représentent les variations des logarithmes de ces constantes d'équilibre en fonction de la température. Nous reviendrons sur l'interprétation de ces courbes à la fin du chapitre.

Nous pouvons calculer les rendements thermodynamiques relatifs aux réactions I, II a, et II b.

Prenons la réaction I :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + H_2 = CH_4 + C_6H_4CH_3OH$$

D'après les conventions déjà faites, nous pouvons écrire en première approximation :

$$K_I = \frac{P_{CH_4} \cdot P_{crésol}}{P_{H_2} \cdot P_{xylénol}} = \frac{(n_{crésol})\ (n_{CH_4})}{(n_{H_2})(n_{xylénol})} \left(\frac{P}{n_T}\right)^{(2-2)}$$

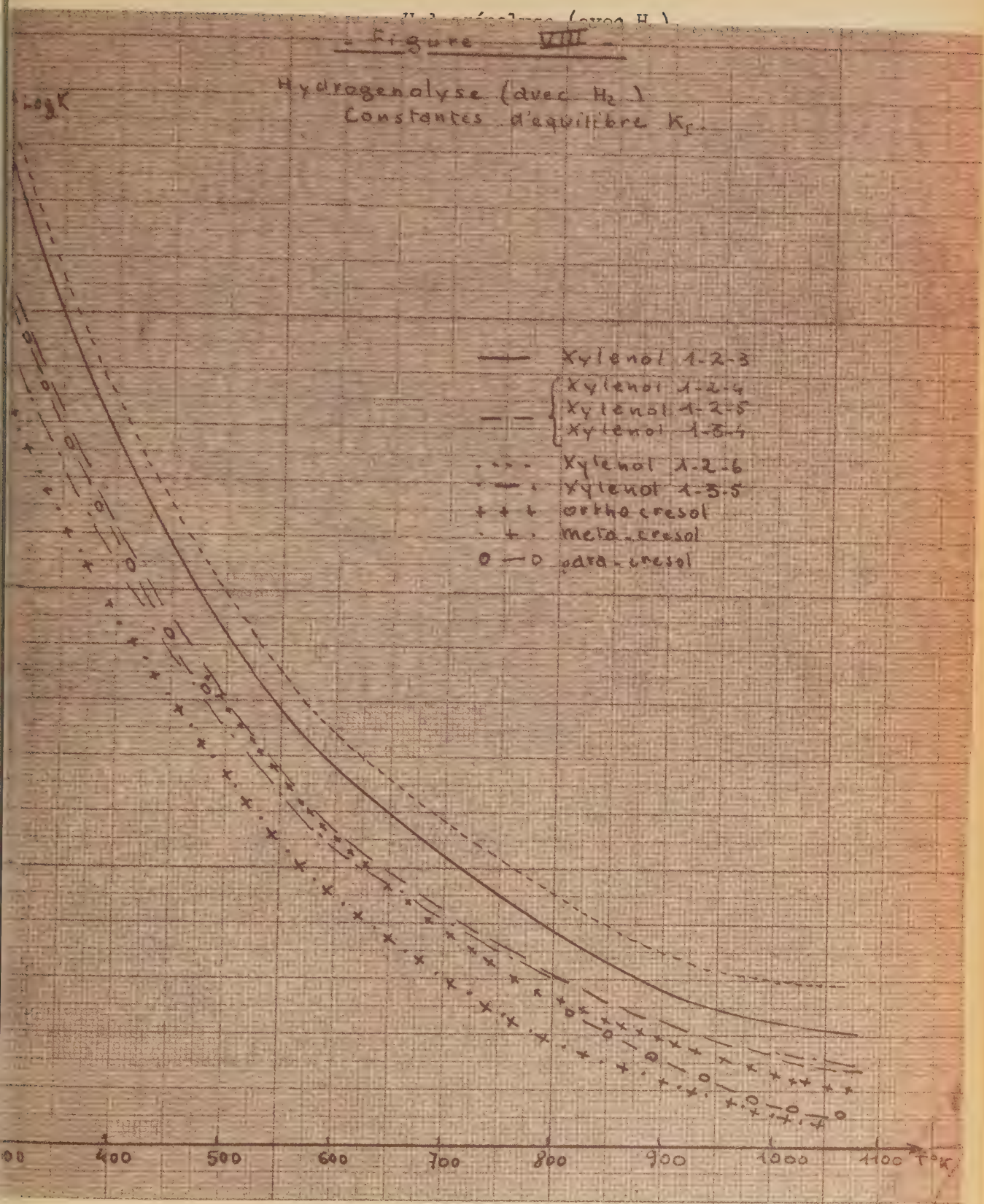
où :

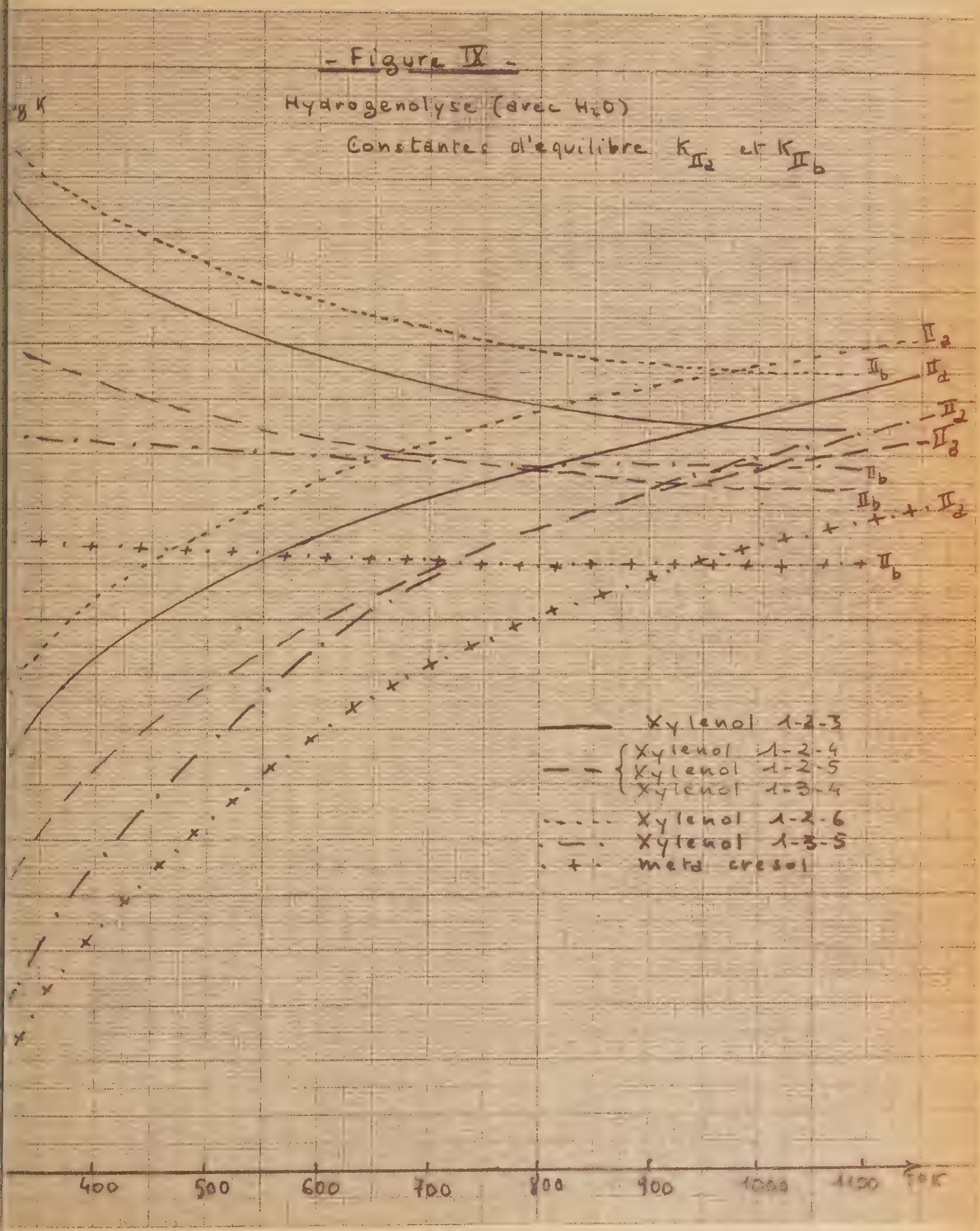
P_{CH_4}, $P_{crésol}$, P_{H_2}, $P_{xylénol}$, P représentent respectivement les pressions partielles du méthane, du crésol, de l'hydrogène, du xylénol, et la pression totale, à l'équilibre,

n_{CH_4}, $n_{crésol}$, n_{H_2}, $n_{xylénol}$ et n_T représentent respectivement le nombre de moles de méthane, de crésol, d'hydrogène, de xylénol et le nombre total de moles à l'équilibre,

soit η_I le rendement thermodynamique, exprimé en moles de crésols obtenues à partir d'une mole de xylénol; on voit immédiatement que :

- Figure VIII -


- Figure VIII -
Hydrogenolyse (avec H_2)
Constantes d'équilibre K_f.
Log K
Xylenol 1-2-3
Xylenol 1-2-4
Xylenol 1-2-5
Xylenol 1-3-4
Xylenol 1-2-6
Xylenol 1-3-5
ortho-cresol
meta-cresol
para-cresol
400
500
600
700
800
900
1000
1100
T°K


- Figure IX -
Hydrogenolyse (avec H_2O)
Constantes d'equilibre K_{II_a} et K_{II_b}
$\log K$
II_a
II_b
II_d
II_a
II_d
II_b
II_b
II_d
II_b
Xylenol 1-2-3
Xylenol 1-2-4
Xylenol 1-2-5
Xylenol 1-3-4
Xylenol 1-2-6
Xylenol 1-3-5
meta cresol
400
500
600
700
800
900
1000
1100
T°K

$$\eta_I = n_{CH_4}$$

et $$n_{xylénol} = I - \eta_I$$

$$n_{H_2} = I - \eta_I$$

d'où :

$$K_I = \frac{\eta_I^2}{(I - \eta_I)^2}$$

et le rendement est donné par l'équation I suivante :

$$\eta_I = \frac{\sqrt{K_I}}{I + \sqrt{K_I}} \qquad \text{(Equ. I)}$$

expression où ne figure pas le terme pression.

Cette équation est valable aussi pour les crésols : η_I exprimant alors le nombre de moles de phénol obtenues à partir d'une mole de crésol.

Le rendement thermodynamique $\eta_{II\,a}$ de la réaction II_a :

$$C_6H_3(CH_3)_2\,OH + I/3\ H_2O = 1/3\ CO + 2/3\ CH_4 + C_6H_4CH_3OH$$

se calcule de la même façon. Il est lié à K_{IIa} et à P par la relation suivante :

$$\text{(Equ.II'}_a\text{)}\ K_{IIa} = \frac{(\eta_{IIa}/3)^{1/3}\,(2\,\eta_{IIa}/3)^{2/3}\cdot\eta_{IIa}}{(I-\eta_{IIa})\,\left[(I-\eta_{IIa})/3\right]^{1/3}} \cdot \frac{P^{2/3}}{\left[(4+2\eta_{IIa})/3\right]^{2/3}}$$

Si nous opérons à la pression atmosphérique (P = I) cette équation devient :

$$\text{(Equ. II}_a\text{)}\ K_{II_a} = \frac{(\eta_{II_a}/3)^{1/3}\cdot(2\,\eta_{II_a}/3)^{2/3}\cdot\eta_{II_a}}{(I-\eta_{II_a})\,\left[(1-\eta_{II_a})/3\right]^{1/3}\left[(4+2\eta_{II_a})/3\right]^{2/3}}$$

expressions encore valables dans le cas des crésols. η_{IIa} exprimant alors le nombre de moles de phénol obtenues à partir d'une mole de crésol.

Nous avons calculé de la même manière le rendement η_{IIb} de la réaction II_b :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + I/2\ H_2O = 1/4\ CO_2 + 3/4\ CH_4 + C_6H_4CH_3OH$$

η_{IIb} est alors exprimé par les relations :

$$(\text{Equ. } II'_b)\ K_{IIb} = \frac{(\eta_{II_b}/4)^{1/4} \cdot (3\eta_{II_b}/4)^{3/4} \cdot \eta_{II_b}}{(I - \eta_{II_b})\ \left[(I-\eta_{II_b})/2\right]^{1/2}} \quad \frac{P^{1/2}}{\left[(3 + \eta_{II_b})/2\right]^{1/2}}$$

qui s'écrit pour P = I atmosphère :

$$(\text{Equ. } II_b) \quad K_{II_b} = \frac{(\eta_{II_b}/4)^{1/4} \cdot (3\eta_{II_b}/4)^{3/4} \cdot \eta_{II_b}}{(I - \eta_{II_b})\ \left[(I-\eta_{II_b})/2\right]^{1/2}\ \left[(3 + \eta_{II_b})/2\right]^{1/2}}$$

Les équations I, II_a et II_b nous permettent de calculer, au moyen des valeurs de K_I, K_{IIa} et K_{IIb} données précédemment, les valeurs des rendements thermodynamiques η_I , η_{IIa} et η_{IIb}. Nous avons groupé ces rendements dans le tableau VIII suivant :

- Tableau VIII -

Rendements thermodynamiques des réactions d'hydrogénolyse

Composé	Type de réaction	Rendements thermodynamiques 298° K	600° K	800° K	1000° K
Xylénol 1-2-3	I	0,999	0,997	0,987	0,972
	IIa	0,956	0,994	0,996	0,998
	IIb	0,999	0,998	0,997	0,996

Tableau VIII (suite)

Xylénol 1-2-4	I	0,999	0,996	0,985	0,963
	IIa	0,824	0,992	0,994	0,996
	IIb	0,999	0,996	0,996	0,995
Xylénol 1-2-5	I	0,999	0,996	0,985	0,963
	IIa	0,824	0,992	0,994	0,996
	IIb	0,999	0,996	0,996	0,995
Xylénol 1-2-6	I	0,999	0,998	0,992	0,982
	IIa	0,968	0,996	0,999	0,999
	IIb	0,999	0,999	0,998	0,998
Xylénol 1-3-4	I	0,999	0,996	0,985	0,963
	IIa	0,824	0,992	0,994	0,996
	IIb	0,999	0,996	0,996	0,995
Xylénol 1-3-5	I	0,999	0,995	0,983	0,964
	IIa	0,658	0,990	0,994	0,997
	II b	0,996	0,996	0,995	0,995

Tableau VIII (Suite)

rtho-crésol	I	0,999	0,996	0,976	0,954
	IIa	0,797	0,976	0,992	0,994
	II b	0,999	0,996	0,994	0,994
éta-crésol	I	0,999	0,990	0,968	0,942
	II a	0,512	0,974	0,991	0,993
	II b	0,990	0,990	0,988	0,988
a-crésol	I	0,999	0,996	0,982	0,965
	II a	0,784	0,991	0,994	0,996
	II b	0,998	0,996	0,996	0,995

Conclusion.

Les rendements, comme l'indique le tableau VIII sont excellents. Les réactions envisagées sont toutes thermodynamiquement possibles. Nous étudierons d'une façon plus détaillée l'influence de la température et de la pression.

Influence de la température.

La figure VIII (p.67) représente l'influence de la température sur la valeur de la constante d'équilibre K_I de la réaction I. Nous voyons que, quand la température croît, Log K_I décroît et le rendement thermodhynamique η_I diminue (cf. Tableau VIII p. 70 -71-72). Ceci est dû à l'instabilité du méthane, au-dessus de 800° K, par rapport à ses éléments C et H_2 (cf. chapitre IV).

La figure IX (p.68) nous permet de voir que K_{IIa} croît avec la température contrairement à K_{IIb} qui décroît. Ce fait n'a rien d'étonnant puisque la réaction II_a correspond à la formation de CO stable aux hautes températures et que la réaction II_b correspond à la formation de CO_2 stable aux basses températures. Toutefois, les rendements de ces deux réactions restent très élevés aux températures voisines de 1000° K comme le montre le tableau VIII (p. 70).

Influence de la pression.

La pression n'a aucune influence sur la réaction I comme le montre l'équation I (P. 69), cette réaction se produisant en effet sans changement de volume.

Par contre, la réaction II_a s'accompagne d'une augmentation de volume égale à 2/3, et la réaction II_b d'une augmentation de volume de 50 %. Une augmentation de pression, pour ces deux réactions, diminuera donc le rendement thermodynamique suivant les relations :

$$(\text{Equ.}II'_a)\quad K_{IIa} = \frac{(\eta_{IIa}/3)^{1/3}\,(2\,\eta_{IIa}/3)^{2/3}\cdot\eta_{II\,a}}{(I-\eta_{IIa})\left[(I-\eta_{IIa})/3\right]^{1/3}}\;\frac{P^{2/3}}{\left[(4+2\eta_{IIa})/3\right]^{2/3}}\ldots$$

et

$$(\text{Equ.}II'_b)\quad K_{IIB} = \frac{(\eta_{IIb}/4)^{1/4}\,(3\,\eta_{IIb}/4)^{3/4}\cdot\eta_{IIb}}{(I-\eta_{IIb})\left[(I-\eta_{IIb})/2\right]^{1/2}}\;\frac{P^{1/2}}{\left[(3+\eta_{IIb})/2\right]^{1/2}}$$

Dans le cas où l'on utilise l'hydrogène, il faut opérer à basse température bien que les rendements soient encore excellents (au moins 94 %) à 1000° K. Dans le cas où on opère en présence d'eau, les rendements sont toujours excellents puisqu'à basse température, la réaction II_b (formation de CO_2) est pratiquement totale et qu'à haute température la réaction II_a (formation de CO) se fait avec des rendements supérieurs à 99 %. Une diminution de pression ou la dilution dans un gaz inerte ne peut qu'accroître le rendement dans le cas des réactions II_a et II_b.

Références Bibliographiques

(I) C.M. THACKER - H.O. FOLKINS - E.L. MILLER
Ind. Eng. Chem. 33.5, p. 584 à 590 (1941)

- CHAPITRE VI.-

- DEMETHYLATION PAR TRANSFERT DE GROUPEMENTS METHYLES.-

Nous avions proposé au chapitre II deux équations stoechiométriques de déméthylation des xylénols par transfert de groupements méthyles :

Réaction I.

$$C_6H_3(CH_3)_2OH + C_6H_5OH = 2\ C_6H_4CH_3OH$$

Réaction II.

$$C_6H_3(CH_3)_2OH + C_6H_6 = C_6H_5CH_3 + C_6H_4CH_3OH$$

Comme dans les chapitres précédents, nous avons calculé les variations d'énergie libre ΔF_I et ΔF_{II}, correspondant à ces réactions, au moyen des énergies libres de formation calculées et des énergies libres de formation du benzène et du toluène extraites des tables de PARKS et HUFFMAN (I). Nous avons groupé dans le tableau IX (p. 75), les variations d'énergie libre ΔF, exprimées en kilocalories, ainsi calculées.

- Tableau IX. -

- Variations d'énergie libre dans les réactions de transfert.-

Composé	Type de réaction	Variations d'énergie libre (en k. cal)			
		298° K	600° K	800° K	1000° K
Xylénol 1-2-3	I	- 2,31	- 2,19	- 2,63	- 2,46
	II	- 2,29	- 4,15	- 4,28	- 3,77
Xylénol 1-2-4	I	- 1,11	- 0,99	- 1,43	- 1,26
	II	- 1,09	- 2,95	- 3,08	- 2,57
Xylénoll-2-5	I	- 1,11	- 0,99	- 1,43	- 1,26
	II	- 1,09	- 2,95	- 3,08	- 2,57
Xylénol 1-2 - 6	I	- 2,72	- 3,02	- 3,73	- 2,84
	II	- 2,70	- 4,98	- 5,38	- 5,15
Xylénol 1-3-4	I	- 1,11	- 0,99	- 1,43	- 1,26
	II	- 1,09	- 2,95	- 3,08	- 2,57
Xylénol 1-3-5	I	- 0,42	- 0,62	- 1,33	- 1,44
	II	- 0,30	- 2,58	- 2,98	- 2,75

Ces valeurs nous permettent de calculer les constantes d'équilibre K_I et K_{II} relatives aux réactions I et II car

$$\text{Log } K = \frac{-\Delta F}{RT}$$

Nous avons groupé dans le tableau X les valeurs ainsi obtenues.

- TABLEAU X.-

- Constantes d'équilibre des réactions de transfert.-

Composé	Type de réaction	Constantes d'équilibre 298° K	600° K	800 ° K	1000° K
Xylénol 1-2-3	I	3,92	1,84	1,66	1,24
	II	3,88	3,48	2,70	1,90
Xylénol 1-2-4	I	1,88	0,83	0,92	0,63
	II	1,85	2,48	1,94	1,30
Xylénol 1-2-5	I	1,88	0,83	0,92	0,63
	II	1,85	2,48	1,94	1,30
Xylénol 1-2-6	I	4,62	2,54	2,35	1,43
	II	4,58	4,18	3,39	2,60
Xylénol 1-3-4	I	1,88	0,83	0,92	0,63
	II	1,85	2,48	1,94	1,30

- Tableau X (suite) -

Xylénol 1-3-5	I	$0,71^{\circ}$	$0,52^{\circ}$	$0,84^{\circ}$	$0,73^{\circ}$
	II	$0,51^{\circ}$	$2,17^{\circ}$	$1,88^{\circ}$	$1,39^{\circ}$

La figure X (p.78) représente la variation de K_I et de K_{II} en fonction de la température. On voit sur cette figure que certains points, correspondant aux valeurs obtenues pour Log K_I et pour log K_{II} sont manifestement trop hauts ou trop bas. Ceci est dû au fait que pour un xylénol donné la variation, en fonction de la température, de l'énergie libre de réaction est comparable à l'erreur commise dans le calcul de cette énergie libre. Nous reviendrons sur ce point à la fin de cette étude thermodynamique

Connaissant K_I et K_{II}, nous pouvons calculer les rendements thermodynamiques η_I et η_{II} relatifs aux réactions I et II étudiées.

Considérons en effet la réaction I :

$$C_6H_3(CH_3)_2OH + C_6H_5OH = 2 \quad C_6H_4CH_3OH$$

- Figure X -

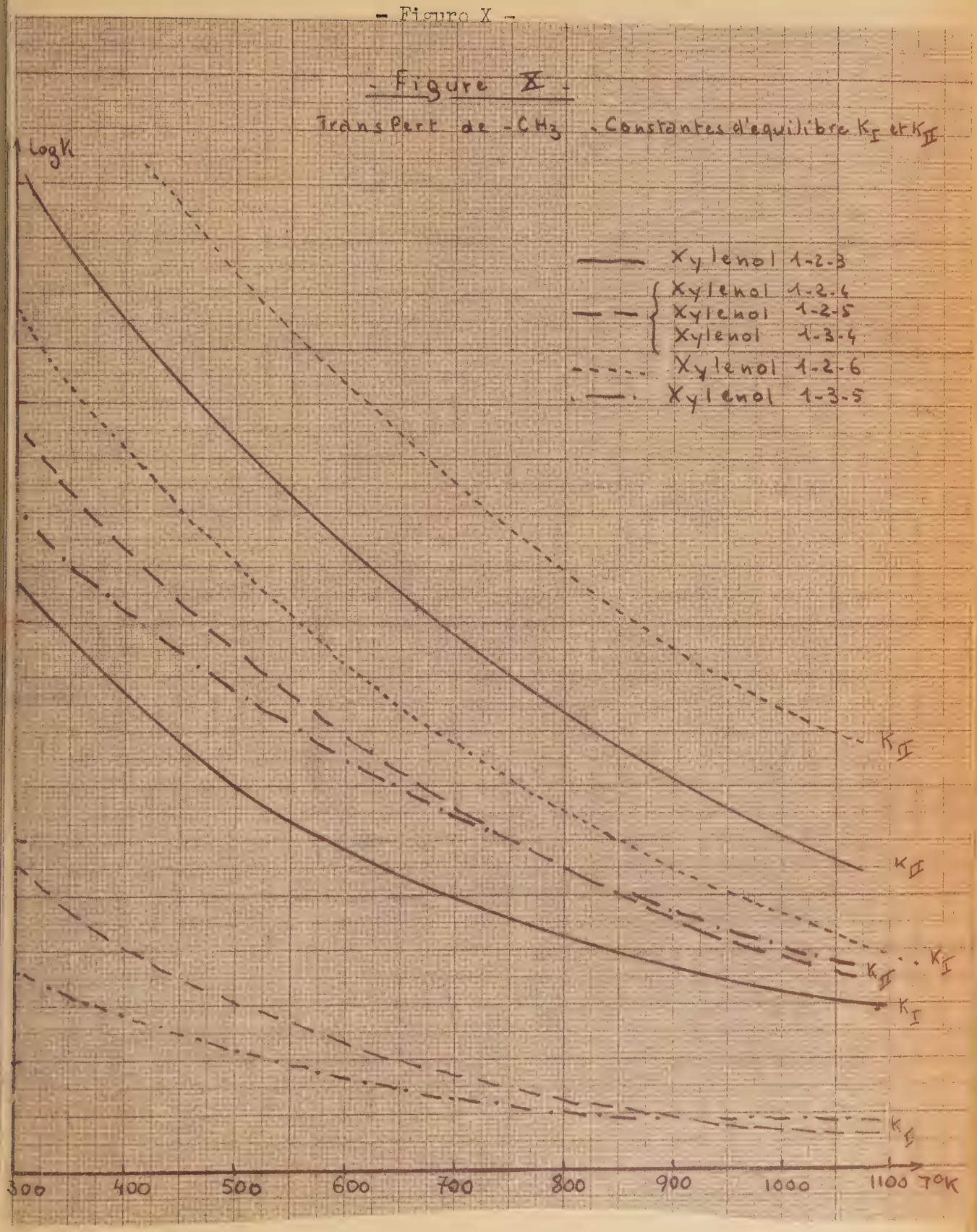


Figure X
Transfert de -CH3 . Constantes d'equilibre KI et KII
Log K
Xylenol 1-2-3
Xylenol 1-2-4
Xylenol 1-2-5
Xylenol 1-3-4
Xylenol 1-2-6
Xylenol 1-3-5
KII
KII
KI
KII
KI
KI
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
T°K

Nous pouvons écrire, d'après les conventions faites au début de notre étude,

$$K_I = \frac{P^2_{\text{crésol}}}{P_{\text{Phénol}} \cdot P_{\text{Xylénol}}} = \frac{n^2_{\text{crésol}}}{n_{\text{Phénol.}} \cdot n_{\text{Xylénol}}} \cdot \left(\frac{P}{n_T}\right) \quad (2-2)$$

où

$P_{\text{crésol}}$, $P_{\text{phénol}}$, $P_{\text{xylénol}}$, P représentent respectivement les pressions partielles du crésol, du phénol et du xylénol et la pression totale à l'équilibre.

$n_{\text{crésol}}$, $n_{\text{phénol}}$, $n_{\text{xylénol}}$, n_T représentent respectivement les fractions molaires en crésol, en phénol et en xylénol et le nombre total de moles à l'équilibre.

Soit η_I le rendement thermodynamique de cette réaction, exprimé en moles de crésol obtenues à partir d'une mole de xylénol; d'après la réaction I nous pouvons écrire :

$$n_{\text{crésol}} = \eta_I$$

$$n_{\text{xylénol}} = n_{\text{phénol}} = I - \frac{\eta_I}{2} = (2 - \eta_I)/2$$

Le rendement s'exprime donc par la relation :

$$\text{(Equ. I)} \quad \eta_I = \frac{2\sqrt{K_I}}{2 + \sqrt{K_I}}$$

La pression n'exerçant aucune influence sur le rendement puisque la réaction ne s'accompagne d'aucune variation de volume.

Le rendement η_{II} de la réaction II se calcule de la même manière. Il est donné par la relation :

$$\text{(Equ. II)} \quad \eta_{II} = \frac{\sqrt{K_{II}}}{I + \sqrt{K_{II}}}$$

Les valeurs des rendements η_I et η_{II} sont données dans le tableau XI (p. 80).

- Tableau XI -

- Rendements thermodynamiques des réactions de transfert -

Composé	Type de réaction	Rendements thermodynamiques 298°	600° K	800° K	1000° K
Xylénol 1-2-3	I	1,45	1,17	1,06	0,96
	II	0,88	0,85	0,79	0,72
Xylénol 1-2-4	I	1,12	0,86	0,88	0,84
	II	0,71	0,77	0,72	0,65
Xylénol 1-2-5	I	1,12	0,86	0,88	0,84
	II	0,71	0,77	0,72	0,65
Xylénol 1-2-6	I	1,67	1,28	1,23	1,01
	II	0,91	0,89	0,84	0,78
Xylénol 1-3-4	I	1,12	0,86	0,88	0,84
	II	0,71	0,78	0,72	0,65
Xylénol 1-3-5	I	0,83	0,79	0,86	0,84
	II	0,54	0,74	0,72	0,66

Nous rappellerons ici que les rendements η_I supérieurs à I de ce tableau n'ont rien d'anormal puisqu'ils ont été calculés d'après l'équation stoechiométrique I où une mole de xylénol réagit sur une mole de phénol pour donner deux moles de crésol. Le taux de conversion de cette réaction, c'est-à dire la fraction molaire de xylénol effectivement transformé est égale à $\eta_I/2$, la fraction molaire de xylénol n'ayant pas réagi étant alors égale à $(I - \eta_I/2)$.

Conclusions.

Les réactions s'effectuant sans aucune variation de volume, la pression n'a aucune influence sur le rendement thermodynamique.

Influence de la température.

Le tableau XI montre que, malgré certaines irrégularités (dues à ce que la précision de nos énergies libres calculées est voisine de la variation, en fonction de la température, des variations d'énergie libre ΔF au cours de nos réactions) la température a un effet défavorable sur le rendement thermodynamique. Ceci est dû au fait que K_I et K_{II} sont des fonctions décroissantes de la température comme on peut le voir sur la figure X (P.78)

D'après le tableau XI, nous pouvons dire que le degré d'avancement de la réaction, c'est-à-dire le nombre de moles de xylénol déméthylé, est plus élevé si on utilise le benzène comme agent de déméthylation (0,65 contre 0,42 dans le cas le plus défavorable). La température devra être fixée à sa valeur la plus faible, le choix de la pression n'ayant aucune influence.

- Références bibliographiques -

(I) - G.S. PARKS et H.M. HUFFMAN

"Free Energies of Some organic compounds"

(Chemical Catalog Co. New York 1932) - p.99

- CHAPITRE VII.-

- PRECISION DES RESULTATS OBTENUS -

- CONCLUSION -

Nous avons vu, au cours de cette étude thermodynamique, que certaines valeurs desconstantes d'équilibre calculées (cf. Chap. VI) étaient anormalement basses par rapport à l'ensemble des autres valeurs. Ceci est dû au fait que les valeurs calculées des énergies libres de formation des xylénols et des crésols sont exactes à ± 0,5 k.cal/mole.

Reprenons la formule liant la constante d'équilibre K d'une réaction à la variation d'énergie libre ΔF qui l'accompagne :

$$\text{Log } K = \frac{-\Delta F}{RT}$$

L'erreur d (ΔF), commise sur ΔF, entraîne pour K une erreur dK telle que[1] :

$$(I) \quad -\frac{d\,(\Delta F)}{RT} = \text{Log}\left[\frac{dK}{K} + 1\right]$$

En admettant que l'erreur totale faite dans les calculs des variations d'énergie libre ΔF soit égale 0,5 k.cal/mole l'erreur relative commise sur K sera :

à 298° K	$\frac{dK}{K}$	= 1,32
à 600° K	$\frac{dK}{K}$	= 0,52
à 800° k	$\frac{dK}{K}$	= 0,32
à 1000° K	$\frac{dK}{K}$	= 0,28

Comme nous pouvions le prévoir d'après la formule (I) précédente, l'erreur relative commise sur K décroît quand la température croît.

Si nous consultons la figure X (p.78) et le tableau X (p.76), nous voyons que les points s'alignent assez bien dans le cas du système phénol-crésols-xylénol et que les erreurs commises sur K doivent correspondre à des erreurs d (ΔF) inférieures à 0,5 k.cal. Par contre, si

nous utilisons le benzène, les erreurs dK/K sont plus grandes et nous pouvons alors admettre que les variations d'énergie libre au cours de la réaction ne sont connues qu'à 0,5 k.cal. près.

Dans l'hydrogénolyse et le cracking (cf. chap. IV et chap. V)les variations d'énergie libre mises en jeu sont beaucoup plus grandes, il en résulte pour K des valeurs très élevées, donc des rendements thermodynamiques voisines de l'unité. Si nous prenons, par exemple, le cas de l'hydrogénolyse (cf. Chap. V, tableau VIII) où $K = e^{22,6}$ à 298° K pour le xylénol 1-2-3 se déméthylant suivant la réactionI, une erreur de 132 % sur K n'affecte guère log K, puisqu'il est compris entre les deux limites :

$$21,8 \leqslant \text{Log } K \leqslant 23,4$$

et les valeurs respectives du rendement restent égales toutes deux à 0,999 (en négligeant les chiffres situés au-delà du 3ème chiffre à droite de la virgule).

Donc les valeurs que nous donnons, même si la précision est assez faible dans certains cas limites, correspondent en moyenne aux rendements théoriques.

La déméthylation des xylénols est donc thermodynamiquement possible suivant les schémas réactionnels que nous avons proposés. Nous avons vu, à la fin de chaque étude particulière, quelles étaient les conditions optima, dans lesquelles nous devions nous placer, pour obtenir les meilleurs rendements thermodynamiques.

Nous devons maintenant, étant donné que ces réactions sont possibles, voir dans quelles conditions elles sont réalisables, c'est-à-dire voir dans quelles conditions de température, de pression, de temps de réaction, de catalyse, etc..... les vitesses de ces réactions sont suffisantes pour permettre leur réalisation. C'est ce problème que nous traiterons dans l'étude cinétique qui suit.

- Références Bibliographiques -

(1) O.A. HOUGEN, K.M. WATSON
Chemical Process Princip les - Part. II - p.756

(John Wiley & Sons, New-York 1949)

III° P A R T I E

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DEMETHYLATION DU XYLENOL 1-3-5

- G é n é r a l i t é s -

L'étude expérimentale qui suit a pour but d'établir les lois formelles qui régissent la vitesse de déméthylation, en phase gazeuse, du xylénol 1-3-5 et de dégager, des faits observés, le mécanisme de chacune des réactions étudiées.

Ne pouvant étudier systématiquement tous les six xylénols, nous nous sommes limités au xylénol 1-3-5. Ce dernier est le plus facile à purifier. Sa molécule présente une grande symétrie due au fait que les group ents méthyles sont situés en méta par rapport au groupement hydroxyle. Tous les autres xylénols s'isomérisent en xylénol 1-3-5(1), c'est donc le plus stable. Ce choix nous permet donc de simplifier le problème et de nous limiter à l'étude de la vitesse de déméthylation des groupements fixés en méta par rapport au groupement hydroxyle.

Nous consacrerons cette troisième partie à l'étude de l'appareillage et des méthodes utilisé s, ainsi qu'à l'exposé des résultats obtenus:

- Chapitre Ier -

- Methodes -

Les réactions chimiques peuvent se produire

- a) dans une enceinte fermée
- b) dans un réacteur ouvert aux deux extrémités où le fluide réagissant circule.

Dans les deux cas l'étude cinétique a pour but de déterminer l'ordre n de la réaction étudiée et la constante de vitesse k ainsi que la variation de k en fonction de la température. Enfin cette étude doit permettre d'établir un mécanisme réactionnel en accord avec les divers faits expérimentaux observés.

Influence de la concentration - Ordre d'une réaction.

La vitesse d'une réaction est donnée par la relation générale bien connue :

$$- \frac{dc_A}{dt} = k. \; c_A^p \; . \; c_B^q \; \ldots\ldots$$

où

c_A, c_B, ... représentent les concentrations des réactifs A, B , ...

k une constante appelée constante de vitesse (ne dépendant que de la température, pour une réaction donnée)

p, q, ... les ordres partiels de la réaction par rapport aux constituants A,B, ...

L'ordre n de cette réaction est par définition :

$$n = p + q + \ldots\ldots$$

comme le propose KASSEL (2). C'est un ordre expérimental, qui peut être entier ou fractionnaire.

Influence de la température. Constante de vitesse.

La vitesse d'une réaction du $n^{ième}$ ordre est

$$-\frac{dc}{dt} = k\ c^n.$$

Cette constante k varie avec la température, suivant la relation(2):

$$\mathrm{Ln}k = N\mathrm{Ln}T - \frac{E}{R\ T} + \mathrm{Cste}.$$

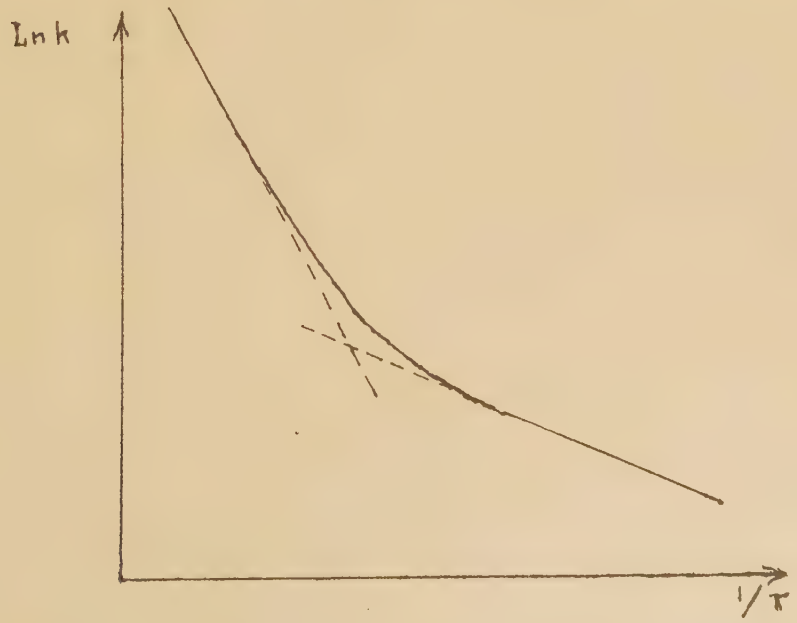
où

N est une constante (dépendant des hypothèses faites).

E est l'énergie d'activation de la réaction.

En pratique N est très petit et la courbe $\mathrm{Ln}K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est sensiblement une droite. Toutefois dans le cas des réactions à la fois homogènes et hétérogènes cette courbe n'est plus linéaire et présente une courbure, raccordant deux droites, comme le montre la figure 1 (ci-dessous). La réaction homogène, ayant une plus grande énergie d'activation, ne se produira qu'aux températures élevées(3).

La connaissance de E est très importante : c'est elle qui permet le contrôle énergétique des mécanismes réactionnels proposés.



- Fig. 1 -

Nous avons vu, au début de ce chapitre, qu'une réaction chimique pouvait avoir lieu dans deux conditions très différentes :

- dans une enceinte fermée, et nous appellerons méthodes statiques les méthodes utilisées dans ce cas pour la détermination des grandeurs n, k et E.

- dans un réacteur où les réactifs circulent, les méthodes correspondantes étant qualifiées de dynamiques.

En réalité, bien que les réactions à pression constante aient une énorme importance, surtout sur le plan technique, les méthodes dynamiques ont été assez peu utilisées, et bien souvent, ne sont que l'application des méthodes statiques à des systèmes dynamiques. Nous allons, dans un bref exposé, décrire rapidement les méthodes statiques avant d'étudier les méthodes dynamiques.

A) Méthodes statiques.

Détermination de l'ordre n -

On peut utiliser plusieurs méthodes que nous classerons en deux groupes :

- les méthodes dites par intégration
- la méthode différentielle et ses variantes

L'étude critique de ces méthodes, faite par LETORT (4), puis par LAIDLER (5) montre que la méthode différentielle est la seule qui puisse être appliquée avec précision aux réactions d'ordre quelconque. Nous ne décrirons ici que la méthode différentielle proposée par LETORT (4). Pour la description des autres méthodes nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spécialisés (5) (6).

Méthode différentielle

Soit une réaction du $n^{ième}$ ordre n'intéressant qu'un seul constituant ; son équation de vitesse peut s'écrire :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k \quad c^n$$

Dans le cas de deux essais différant seulement par leur concentration initiale c_1 et c_2 , on obtient le système :

$$v_1 = -\frac{dc_1}{dt} = k \quad c_1^n \qquad (1)$$

$$v_2 = -\frac{dc_2}{dt} = k \quad c_2^n \qquad (2)$$

En prenant les logarithmes et en retranchant membre à membre on a :

$$n = \frac{\log\left(-\frac{dc1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc2}{dt}\right)}{\log c_1 - \log c_2} \qquad (3)$$

L'ordre d'une réaction peut donc être déterminé à partir de la courbe $c = f(t)$, en mesurant la pente de cette courbe aux points d'abscisses c_1 et c_2, et en introduisant, dans l'équation 3 les valeurs v_1 et v_2 ainsi obtenues.

Toutefois, comme le signale LETORT(7), il est préférable de tracer la courbe $\log v = f(\log c)$. Si la réaction est simple on obtient une droite dont la pente est égale à l'ordre cherché. Dans le cas contraire toute variation de l'ordre se manifeste sur cette courbe, laquelle permet donc de suivre les divers stades de la réaction. En outre cette méthode permet d'obtenir, d'une façon beaucoup plus sûre que par les autres procédés, les données fondamentales v_o, n qui, avec c_o, décrivent complètement l'expérience considérée.

Si on applique l'équation $\log v = n \log c + Cste.$ à l'ensemble des expériences faites à une même température, il peut arriver que l'ordre obtenu par l'équation précédente soit différent de l'ordre donné par chacune des courbes $c = f(t)$. On a donc proposé deux ordres pour une même réaction :

- l'ordre n ou ordre en fonction du temps
- l'ordre n' ou ordre en fonction des concentrations.

En introduisant les données initiales c_o et v_o dans l'équation :

$$\text{Log } v = n \log c + \text{Cste.}$$

cette méthode permet de déterminer ce que l'auteur appelle ordre vrai n_o qui correspond au produit pur, non souillé par les produits de la réaction.

- Détermination de la constante de vitesse k -

L'ordre n étant connu on calcule k au moyen de la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^n$$

ou, ce qui est préférable, par l'une ou l'autre des équations suivantes :

$$n = 1 \qquad k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

$$n \neq 1 \qquad k = \frac{1}{t\,(n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

où

a = concentration à l'instant 0 du réactif A

a - x = concentration à l'instant t de ce réactif

Mode opératoire

On étudie la variation de concentration du mélange réactionnel contenu dans une enceinte thermostatique, maintenue à une température constante connue. Cette méthode est simple et utilise une très grande homogénéité de la température à l'intérieur de l'enceinte.

Par contre il est assez difficile de faire la part de la réaction hétérogène lorsque celle-ci a lieu. On peut utiliser certains artifices consistant à augmenter, dans des proportions connues, la surface à l'intérieur du récipient.

De plus cette méthode est inapplicable aux zones de température où la réaction est rapide : le remplissage et la vidange de l'enceinte n'étant pas instantanés, l'erreur relative commise sur la mesure du temps de réaction est d'autant plus grande que ce dernier est plus court.

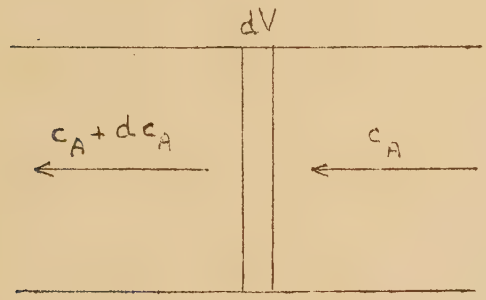
B) Méthodes dynamiques

On fait circuler le mélange à étudier dans un réacteur, généralement cylindrique, chauffé par un four de manière que sa température soit aussi homogène que possible. Certaines grandeurs cinétiques, comme le temps de réaction et la concentration, ne sont plus définies avec netteté comme dans un appareil statique.

1°) Application des méthodes statiques.

La méthode dynamique, telle que l'exposent par exemple FROST et PEARSON(8), consiste à ne déterminer dynamiquement que la constante de vitesse k, l'ordre n étant obtenu par l'application directe des méthodes statiques. Nous n'insisterons donc que sur la détermination de k, celle de n s'obtenant comme dans les appareils statiques en étudiant la variation du rendement en fonction du temps de contact ou la variation de la vitesse en fonction de la concentration (c'est-à-dire de la pression ou de la dilution).

Considérons donc un réacteur cylindrique (cf. fig. II ci-dessous) dont l'aire de la section par un plan perpendiculaire à l'axe est constante et égale à S, et un élément de volume dV, de ce réacteur, limité par deux sections voisines. Nous négligerons les pertes de charge dans un tel réacteur.



Appelons :

- D le débit du courant gazeux qui entre dans le réacteur
- c_A la concentration en constituant A dans le courant gazeux qui entre dans l'élément dV

- Fig. II -

A la sortie de l'élément dV, c_A a varié de dc_A et la concentration en constituant A dans le courant gazeux est alors :

$$c_A - dc_A$$

Si v_A est la vitesse avec laquelle disparaît le constituant A dans le volume unité, la variation, avec le temps, du nombre de moles n_A de ce constituant dans le volume dV, est donnée par la relation :

$$\frac{dn_A}{dt} = v_A \; dV - D \; dc_A \qquad (1)$$

D'autre part, si aucun phénomène parasite, tel que l'agitation ou encore la diffusion, dans le sens longitudinal, ne vient troubler le phénomène observé, il s'établit rapidement un régime stationnaire d'écoulement, qui fait que la concentration de chacun des constituants reste constante, dans le temps, pour chacun des points du réacteur, concentration qui varie évidemment suivant la position du point choisi. On a alors :

$$v_A dV = D \; dc_A \qquad (2)$$

Après intégration de l'équation (2) on obtient :

$$\frac{V}{D} = \int_{c_{A_0}}^{c_{A_1}} \frac{dc_A}{v_A} \qquad (3)$$

où :

c_{A_0} est la concentration en constituant A au point de référence choisi.

V le volume du réacteur compris entre ce point de référence et le point où la concentration en constituant A atteint la valeur c_{A_1}.

Dans le cas d'une réaction du premier ordre où le constituant A se transforme en constituant B suivant l'équation :

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad (4)$$

on a :

$$v_A = \frac{dc_A}{dt} = - k_1 \; c_A \qquad (5)$$

Si nous négligeons les phénomènes de diffusion qui, en général, sont très lents comparés aux vitesses de réaction, nous pouvons porter cette valeur de v_A dans l'équation (3). Après intégration on obtient :

$$k_1 = \frac{D}{V} \ln \left[\frac{c_{A_o}}{c_{A_1}} \right] \qquad (6)$$

Dans le cas d'un sytème clos nous obtenons, pour la même réaction, la relation :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{c_{A_o}}{c_{A_1}} \right] \qquad (7)$$

expression similaire à (6), le facteur temps t étant remplacé, dans la relation (6), par le facteur $\frac{V}{D}$ appelé "temps de contact".

Ce résultat peut être facilement étendu aux réactions d'un ordre quelconque.

Si la réaction se produit avec variation de volume, la méthode dynamique permet d'opérer à pression constante. Supposons que la réaction étudiée soit du premier ordre, une mole du constituant A donnant α moles du constituant B :

$$A \longrightarrow \alpha B \qquad (8)$$

La variation de volume ΔV au cours de la réaction qui transforme x moles de A sur les a moles initialement contenues dans l'unité de volume est :

$$\Delta V = V_o (\alpha - 1) \frac{x}{a} \qquad (9)$$

Si, à l'origine, le mélange ne contient que le constituant A, cette variation de volume ΔV se traduit, dans le réacteur, par une variation du débit ΔD telle que :

$$\Delta D = D_o (\alpha - 1) \frac{x}{a} \qquad (10)$$

Introduisant la nouvelle valeur de D dans l'équation (2), où nous avons explicité v_A et dc_A, nous obtenons après intégration :

$$\frac{k_1 V}{D_c} = \int_a^x \frac{\left(1 + (\alpha - 1)\frac{x}{a} \right) dx}{(a - x)} \qquad (11)$$

HOUGEN et WATSON(9) ont calculé, pour un nombre important de réactions, les expressions intégrées de ce type.

Cette méthode, appliquée couramment pour l'étude des réactions se produisant dans un courant gazeux, n'est que l'application, à la méthode dynamique, des procédés d'étude des réactions à volume constant.

Or l'importance des réactions à pression constante est très grande, tant du point de vue théorique que pratique. Il est donc nécessaire d'étudier, d'une façon plus précise et aussi plus générale, les conditions qui régissent la vitesse d'une réaction homogène se produisant dans un fluide en mouvement. Cette étude a été faite par HULBURT(10), et, étant donné son importance, nous l'exposerons en détail.

2° - <u>Etude cinetique des réactions homogènes dans un fluide en mouvement</u>

- <u>Méthode d'HULBURT</u> -

Cette étude repose sur trois équations exprimant respectivement :

1°/ que la matière n'est ni détruite ni crée dans le fluide.

2°/ que la vitesse avec laquelle un constituant apparaît, dans un élément de volume se déplaçant à la vitesse moyenne du fluide, est égale à la vitesse avec laquelle il se forme par réaction chimique, augmentée de la vitesse avec laquelle il diffuse vers cet élément.

3°/ qu'il y a conservation de la quantité de mouvement.

Ces trois équations sont, (nous renvoyons le lecteur à la publication d'HULBURT pour l'établissement de ces équations).

$$\frac{Dm}{Dt} = - m \cdot \nabla V \qquad (1)$$

$$m \frac{Dc_k}{Dt} = m \Gamma_k + \nabla D_k \cdot \nabla m c_k \qquad (2)$$

$$m \frac{DV}{Dt} = \nabla \mathcal{P} \qquad (3)$$

où - ∇ (Delta renversé) est un opérateur égal à :

$$\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$$

- le symbole $\frac{D}{Dt}$ se rapporte à une variation dans un volume unité de fluide, qui contient toujours les mêmes molécules et se meut avec la vitsse moyenne V.

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + W \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial t} + V.\nabla$$

avec $V = i.u + j.v + k\,w$

- m est la densité moyenne du fluide ($g.\ cm^{-3}$)
- V est le vecteur vitesse moyenne du fluide ($cm.sec^{-1}$)
- c_k est la concentration du $k^{ième}$ constituant en moles par unité de masse du mélange ($moles.g^{-1}$)
- Γ_k est la vitesse de formation du $k^{ième}$ constituant ($moles.g^{-1}.sec^{-1}$)
- t est le temps (sec.)
- $\mathcal{P}$ est le tenseur pression (pression hydrostatique, pression visqueuse ($g.cm.sec^{-2}$)
- D_k est la diffusivité du $k^{ième}$ constituant dans le fluide ($cm^2.sec^{-1}$)

Cinétique dans un réacteur cylindrique.

Considérons un long réacteur cylindrique à l'intérieur duquel se produit une réaction dans un fluide homogène, et où les pertes de charge sont négligeables. Nous supposerons que la densité, la composition et la vitesse de ce fluide, sont uniformes dans toute section quelconque perpendiculaire à l'axe du cylindre. c_k, m et V ne sont alors fonction que de la distance x, mesurée le long de l'axe, à partir de l'entrée. Nous suppose-

rons aussi que le système a atteint un régime stationnaire. Dans ce cas :

$$\frac{D}{Dt} = V.\nabla = u \frac{\partial}{\partial x}$$

Les équations de base (1), (2) et (3) s'écrivent alors :

$$u \frac{dm}{dx} = - m \frac{du}{dx} \qquad (4)$$

$$m u \frac{dc_k}{dx} = m\Gamma_k + \frac{d^2}{dx^2} (D_k \; mc_k) \qquad (5)$$

$$m u \frac{du}{dx} = - \frac{dp}{dx} + \eta \frac{d^2u}{dx^2} \qquad (6)$$

où

- u est la composante, suivant x, de la vitesse V
- η est le coefficient de viscosité du fluide.

L'intégration de l'équation (4) conduit à :

$$m u = G$$

(G = Cste = vitesse massique (g. $cm^{-2}.sec^{-1}$)

Dans ce cas on voit clairement que la vitesse massique reste constante. L'équation (6), après intégration, donne le diagramme d'écoulement dans le réacteur, cette intégration n'étant d'ailleurs possible que dans quelques cas simples. Dans le cas où ce diagramme est connu empiriquement ou peut être connu, l'équation (5) peut être intégrée. Il est utile, en outre, de rappeler que le diagramme d'écoulement est seulement fonction du nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{dm\,u}{\eta}$$

et qu'il est donc possible de reproduire ces diagrammes dans des réacteurs de taille différente en faisant varier u de façon à conserver à Re une valeur constante.

Examinons maintenant le cas de l'équation (5). La densité m s'exprime en fonction de la concentration par unite de masse c_k. En effet, soit M la masse moléculaire moyenne du fluide, on a :

$$\frac{1}{M} = \sum_{k=0}^{N} c_k \qquad (7)$$

Si la réaction a lieu suivant l'équation

$$\sum a_j A_j \longrightarrow \sum b_m B_m \qquad (8)$$

on obtient :

$$c_j = c_{j0} - \frac{a_j}{a_\alpha}(c_{\alpha 0} - c_\alpha) \qquad (9)$$

$$c_m = c_{m0} + \frac{b_m}{a_\alpha}(c_{\alpha 0} - c_\alpha) \qquad (10)$$

(c_α se rapporte au constituant A_α pris comme référence et l'indice o aux conditions initiales).

L'équation (7) peut donc s'écire :

$$\frac{1}{M} = \sum_{j,m}(c_{j0} + c_{m0}) + (c_{\alpha 0} - c_\alpha)\left[\frac{\sum_m b_m - \sum_j a_j}{a_\alpha}\right] \qquad (11)$$

si on pose :

$$\nu = \left[\frac{\sum b_m - \sum a_j}{a_\alpha}\right]$$

et

$$\frac{1}{M_0} = \sum_{j,m}(c_{j0} + c_{m0})$$

l'équation (11 devient

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_0} + \nu(c_{\alpha 0} - c_\alpha) \qquad (12)$$

Or , si v est le volume molaire du fluide

$$m = \frac{M}{v}$$

donc :

$$m = 1/v\left[\frac{1}{M_0} + \nu(c_{\alpha 0} - c_\alpha)\right] = \frac{m_0}{1 + \nu M_0 (c_{\alpha 0} - c_\alpha)} \qquad (13)$$

La simplicité de cette expression justifie le choix des concentrations par unité de masse plutôt que par unité de volume.

Posons maintenant :

$$f = c_\alpha / c_{\alpha o} = 1 - \rho \quad (\rho = \text{rendement})$$

$$\xi = x/L \quad (L = \text{longueur du réacteur})$$

L'équation (5) devient :

$$\frac{G\, c_{\alpha o}}{L} \frac{df}{d\xi} = m\Gamma_\alpha + \frac{D_\alpha m_o c_{\alpha o}}{L^2} \frac{d^2}{d\xi^2} \left[\frac{f}{1 + M_o c_{\alpha o}(1-f)} \right] \qquad (14)$$

dans laquelle la diffusivité D_α est supposée indépendante de la composition du fluide et où v est constant puisque la pression est constante.

Il est maintenant nécessaire de faire quelques hypothèses sur la vitesse de réaction $m\Gamma_\alpha$: le plus simple est de supposer que :

$$m\Gamma_\alpha = - k_n (m\, c_\alpha)^n \qquad (15)$$

A_α disparaissant dans une réaction du n<u>ième</u> ordre ne concernant aucun autre constituant du mélange, Si $M_o c_{\alpha o}$ représente la fraction molaire de A_α initialement présente dans le fluide, nous pouvons écrire, d'après les équations (13) et (15) :

$$m\Gamma_\alpha = - k_n \frac{M_o c_{\alpha o}}{v} \frac{f^n}{1 + M_o c_{\alpha o}(1-f)} \qquad (16)$$

Cette équation, ainsi que l'équation (14), prévoit la présence de constituants inertes dans le fluide. L'équation (14) devient alors

$$\frac{G v}{M_o L} \frac{df}{d\xi} = - k_n \left[\frac{M_o c_{\alpha o}}{v} \right]^{n-1} \left[\frac{f}{1 + M_o c_{\alpha o}(1-f)} \right]^n + \frac{D_\alpha}{L^2} \frac{d^2}{d\xi^2} \left[\frac{f}{1 + M_o c_{\alpha o}(1-f)} \right] \qquad (17)$$

Posons alors :

$$S = \frac{G v}{M_o L} = \frac{G}{m_o L}$$

$$D_h = \frac{D_\alpha}{L^2}$$

$$\gamma_n = k_n \left[\frac{M_o c_{\alpha o}}{v} \right]^{n-1}$$

S (sec^{-1}) est la vitesse spéciale (volume/volume/sec) très utilisée en génie chimique.

Le facteur $t_D/2$ (sec^{-1}) vient de la loi de diffusion d'Einstein

$$t_D = \frac{L^2}{2\,D}$$

qui donne le temps mis par une molécule pour diffuser à la distance L.

Υ_n relie la composition initiale du fluide M_o $c_{\alpha o}$; la pression total RT/v et la constante de vitesse k_n.

Ainsi, en général, deux facteurs Υ_n/S et t_D/S doivent être constants si on veut obtenir des rendements constants. Toutefois D_x est généralement petit comparé à L et le dernier terme de l'équation (17) est souvent négligeable. Dans ce cas, l'équation (17) montre que le rendement dépend seulement de la vitesse spéciale et de la composition initiale, à pression et température données, puisque k_n et v ne sont fonctions que de la température et de la pression pour un composé donné. L'avantage de cette équation est que, dans le cas des réactions se produisant avec variation de volume, le rendement ne dépend que de la vitesse spaciale initiale du fluide. Ainsi on peut donc comparer, pour une même réaction, des essais faits avec des vitesses spaciales très différentes, sans tenir compte de l'étendue de la réaction. La relation liant le rendement à la vitesse spéciale varie avec la valeur de ν et différera de celle correspondant à un système statique. Cette relation est donnée par intégration de l'équation (17), quand on connaît l'ordre, ou trouvée empiriquement à partir d'une série d'expériences faites pour diverses valeurs de la vitesse spéciale.

L'ordre de la réaction n, ainsi que l'énergie d'activation E, sont faciles à déterminer dans un tel système. Considérons les différentes courbes représentatives de la fonction $S = (\Upsilon)$ pour des valeurs données de f. Pour chacune de ces courbes le rapport Υ/S est constant :

$$\frac{\Upsilon}{S} = K = k_n \left[\frac{M_o\, c_{\alpha o}}{v} \right]^{n-1} = \frac{M_o\, c_{\alpha o}}{Q} \qquad (18)$$

Mais $k_n = A_n \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$

donc $$\ln \left[\frac{K}{A_n (M_o c_o)^{n-1}} \right] - (n-1) \ln v + \ln S = - \frac{E}{RT}$$

Ainsi donc, quand le volume molaire v et la composition initiale restent constantes la courbe représentative de la fonction $S = \varphi \left(\frac{1}{T}\right)$, où S est la vitesse spaciale requise à chaque température pour maintenir un rendement ρ constant, est une droite dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation, sans avoir à définir l'ordre de la réaction.

Après avoir déterminé E, la courbe représentative de $\ln v = f (1/T)$ à vitesse spaciale constante, est aussi une droite dont la pente est $E/R (n - 1)$. Comme E est déjà connu, on en déduit n.

Si la réaction englobe plusieurs molécules différentes l'ordre n est donné par :

$$m \Gamma_\alpha = k_n (m\ c_\alpha)^p (m\ c_\beta)^q (\ldots\ldots) (m\ c_\omega)^r$$

et $n = p + q + \ldots\ldots + r$

Les constantes de vitesse absolues peuvent être calculées. La valeur de γ/S est déterminée expérimentalement par comparaison des rendements théoriques et des rendements obtenus en fonction de $\gamma/S A_n$ pour d' valeurs de A_n.

<u>Exemple - Réaction du 1er ordre.</u>

Si la diffusion est négligeable, l'équation (17) s'intègre faci lement dans le cas des réactions du premier ordre.

L'équation (17) s'écrit :

$$S \frac{df}{d\xi} = - \frac{\gamma f}{1 - \beta (1 - f)} \qquad (19)$$

ou $\gamma = k_1$ et $\beta = \nu M_o c_o$ (accroissement en moles % quand la r' est totale).

L'intégration de l'équation (19) donne :

$$\beta(1-f) + (1+\beta)\ln f = -\frac{\gamma}{S} = -K \qquad (20)$$

Cette équation permet de déterminer K. Après détermination de E et de n, l'équation (18) nous donne la valeur du rapport K/A. Connaissant donc A il nous est possible de calculer la constante de vitesse absolue.

HULBURT traite encore le cas où la diffusion, suivant l'axe du réacteur, joue un rôle non négligeable. Toutefois, comme ce cas ne rentre pas dans le cadre de notre étude, ainsi que nous le verrons dans quelques instants, nous n'exposerons pas le traitement mathématique de ce dernier cas.

3°) METHODE PROPOSEE -

On peut voir maintenant tout l'intérêt que présente une telle méthode d'étude des réactions se produisant dans un fluide en mouvement.

Toutefois la méthode préconisée par HULBURT exige, pour son utilisation, que le volume molaire v et la composition c_o du fluide à l'entrée du réacteur restent constants pour toute une série d'expériences. Or, comme on opère à température variable il est donc nécessaire, pour maintenir v constant, d'utiliser un appareil pouvant travailler à pression variable. Notre but a donc été de reprendre le traitement mathématique d'HULBURT pour arriver à une méthode utilisable avec un appareil fonctionnant à pression constante.

Reprenons l'équation (18) (p.99)

$$\frac{\gamma}{S} = K = k_1 \cdot \left[\frac{M_o\, c_o}{v}\right]^{n-1} \cdot \frac{m_o L}{G}$$

que nous pouvons expliciter ainsi : (cf. p.98 - 100)

$$\frac{\gamma}{S} = K = A_1 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \left[\frac{M_o\, c_o}{v}\right]^{n-1} \cdot \frac{1}{G} \qquad (21)$$

en rappelant que cette équation n'est valable que pour des groupes d'expériences où seuls varient S, T et v.

Le volume molaire v est égal à :

$$v = \frac{RT}{p}$$

Or p est égal à 1 atmosphère dans toutes nos expériences donc :

$$v = RT$$

L'équation (21) s'écrit donc :

$$\frac{K}{A_n \cdot (M_o\, c_o)^{n-1}} = \left(\frac{1}{R\,T}\right)^{n-1} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{1}{S} \qquad (22)$$

Pour deux expériences prises dans un même groupe :

(1) T_1, S_1

(2) T_2, S_2

le premier membre de l'équation (22) est une constante et nous pouvons écrire l'égalité suivante :

$$\frac{1}{(RT_1)^{n-1}} \cdot \frac{1}{S_1} e^{\frac{-E}{RT_1}} = \frac{1}{(RT_2)^{n-1}} \cdot \frac{1}{S_2} e^{\frac{-E}{RT_2}} = \frac{K}{A_n \cdot (M_o c_o)^{n-1}} = Cste = K' \qquad (23)$$

Cette égalité est valable pour toutes les expériences d'un même groupe et nous pouvons écrire des égalités semblables pour chacun des autres groupes.

Choisissons, dans chaque groupe, une expérience étalon T_o, S_o (le choix de cette expérience ne modifie en rien la valeur de K' et peut être fait indépendamment de toute considération comme le montre l'équation (23). Désignons par T_1, S_1 ; T_2, S_2 ; ..... les conditions des autres expériences du même groupe. L'équation (23) peut s'écrire, après simplification et réarrangement :

$$\frac{S_o}{S_1} = \left(\frac{T_1}{T_o}\right)^{n-1} \cdot e^{-E\left(\frac{1}{RT_o} - \frac{1}{RT_1}\right)}$$

$$\frac{S_o}{S_2} = \left(\frac{T_2}{T_o}\right)^{n-1} \cdot e^{-E\left(\frac{1}{RT_o} - \frac{1}{RT_2}\right)} \qquad (24)$$

etc.....

Prenons la logarithme de ces expressions

$$- (n-1) \ln \frac{T_o}{T_1} + \frac{E}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_o} \right\} = \ln \frac{S_o}{S_1}$$

$$- (n-1) \ln \frac{T_o}{T_2} + \frac{E}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_o} \right\} = \ln \frac{S_o}{S_2} \qquad (25)$$

posons $\frac{T_o}{T} = \tau$ et $\frac{S_o}{S} = \sigma$

Ce changement de variables permet de transformer (25) en

$$- (n-1) \ln \tau + \frac{E}{RT_o} (\tau - 1) = \ln \sigma \qquad (26)$$

Divisons les deux membres par $\tau - 1$

$$- (n-1) \frac{\ln \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{RT_o} = \frac{\ln \sigma}{\tau - 1} \qquad (27)$$

Passons aux logarithmes décimaux :

$$- (n-1) \frac{\log \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{2,303\ RT_o} = \frac{\log \sigma}{\tau - 1}$$

Cette égalité est vraie pour tous les couples de valeurs T,S, d'un même groupe d'expériences et, rappelons-le, indépendante du choix des conditions initiales T_o, S_o.

Il est donc possible de faire correspondre, à tous ces couples de valeurs, une droite d'équation (27) dont la pente est égale à $-(n-1)$ et dont l'ordonnée à l'origine est $E/ 2,303\ RT_o$.

Nous déterminons ainsi, sur la même courbe l'ordre n et l'énergie d'activation E. La détermination de k et de A_n se fait ensuite grâce aux équations (22) et (17), cette dernière sous sa forme intégrée (dans le cas où n = 1 on procède comme nous l'avons déjà indiqué p.100).

Cette méthode, comme celle d'HULBURT peut être utilisée dans les cas où plusieurs réactifs sont mis en présence :

$$m\ \Gamma_\alpha = k_n (m\ c_\alpha)^p \cdot (m\ c_\beta)^q \ldots\ldots$$

Cas de réactions complexes

Dans beaucoup de cas les réactions à étudier sont complexes : l'ordre peut alors varier au cours de la réaction ainsi que nous l'avons signalé au début de ce chapitre.

Nous remarquerons qu'avec notre méthode nous pouvons déterminer l'ordre et l'énergie d'activation d'une réaction pour toute une série de valeurs de ρ allant par exemple de 0 à 0,5. Les diverses étapes dans la variation du mécanisme pouvant se traduire par une double variation de l'ordre n et de l'énergie E, il est très important d'étudier ces deux grandeurs pour plusieurs valeurs très différentes de ρ.

On peut dans ce cas chiffrer très facilement la contribution, à l'énergie d'activation apparente E, de chacun des nouveaux processus venant perturber le mécanisme réactionnel, et déterminer ainsi leur énergie d'activation propre.

Réactions non isothermes.

Dans de très nombreux cas il n'y a pas d'homogénéité de température à l'intérieur du réacteur et il faut tenir compte du gradient de température existant.

Quand on connaît le profil de température à l'intérieur du réacteur, HULBURT(10) propose d'utiliser la formule suivante pour l'application de sa méthode.

$$K_n = \int_0^1 \frac{A_n (M_o c_o)^{n-1}}{S} \quad \frac{P^{(n-1)} e^{-E/RT(\xi)}}{[RT(\xi)]^{n-1}} \, d\xi$$

où $T(\xi)$ représente la température en fonction de la distance ξ.

K_n peut alors être déterminé par intégration.

Cette équation n'est applicable que dans le cas où on désire déterminer le rendement d'un réacteur et non à notre cas, où la température est pour nous une donnée essentielle.

On pourrait, connaissant le profit de température existant à l'intérieur du réacteur, la vitesse S et le rendement ρ relatifs à un essai, calculer de proche en proche la vitesse S' correspondant à un rendement ρ obtenu dans un réacteur identique mais dont la température serait rigoureusement uniforme. Cette méthode est trop longue et ferait perdre à notre méthode beaucoup de son intérêt.

Nous avons donc été conduits à étudier un appareil où la température serait suffisamment uniforme pour que nous puissions en négliger le gradient. Nous verrons, au cours de la description de l'appareillage utilisé, comment nous sommes arrivés à un pareil résultat par utilisation d'un préchauffeur à température variable et incorporé au réacteur.

Mode opératoire

Notre méthode est d'une utilisation très facile. Il suffit de tracer pour plusieurs valeurs de la température la courbe représentant la variation du rendement ρ en fonction de la vitesse spaciale S, ceci pour un même fluide réagissant. Nous recommandons de faire ceci pour cinq valeurs au moins de la température.

Ceci permet de travailler assez rapidement car on peut ainsi faire toute une série d'essais à température constante, sans recommencer les réglages de température des diverses sections du four où est placé le réacteur.

On détermine ensuite pour diverses valeurs de ρ les valeurs correspondantes de T et de S au moyen des courbes précédemment obtenues.

Au moyen de couples T et S ainsi déterminés on trace la courbe d'équation (28) (p.103) qui donne graphiquement les valeurs de n et de E.

Calcul des coefficients de diffusion

Nous avons précédemment admis que le terme $\frac{D_x}{L^2}$ (cf. équ.(17)p.98) était très petit. En général les coefficients de diffusion D_x aux températures élevées sont assez mal connus. Il est toutefois possible de les calculer, avec une certaine précision, au moyen de la formule de GILLILAND (11

$$D = 0{,}0043 \frac{T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}$$

où D = coefficient de diffusion (cm^2 - sec^{-1})

T = Température absolue (°K)

P = pression (atmosphère)

M_1, M_2 = poids moléculaires des gaz A et B (g)

V_A, V_B = volumes molaires à la température normale d'ébullition (cm^3 par mol. g.)

Dans le cadre des réactions étudiées, il est évident que le plus grand de ces coefficients de diffusion est celui de l'hydrogène. Nous allons montrer que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les xylénols est petit comparé à L.

Nous pouvons calculer V_{H_2} et $V_{xylénol}$ grâce aux données de LE BAS(12). Nous avons trouvé ainsi qu'à 1000° K

$$D = 1{,}61 \quad cm^2 - sec^{-1}.$$

Or le réacteur utilisé pour nos expériences mesure 45 cm de long, $\frac{D}{L^2}$ est donc égal à :

$$\frac{D}{L^2} = 1{,}28 \cdot 10^{-3}$$

D'après l'étude faite par HULBURT (10), la diffusion qui a pour effet de diminuer f (c'est-à-dire d'augmenter ρ) ne joue un rôle appréciable que lorsque $\lambda = \frac{D}{L^2 S}$ est supérieure à 10^{-2}. Nous pouvons donc négliger les effets de la diffusion, même dans le cas le plus défavorable où les réactifs contiennent de l'hydrogène.

Dans le cas où l'écoulement est turbulent ($Re \geqslant 2000$) λ est alors égal à

$$\lambda = \frac{n_o D d}{\eta Re \quad L}$$

Or, pour notre appareil, $\frac{d}{L}$ est petit (d = rayon hydraulique) et η/m_o de l'ordre de l'unité (η = viscosité) ; Re étant supérieur à 2.000 :

$$\lambda < 10^{-3}$$

En conclusion, dans les deux cas possibles, écoulement laminaire et écoulement turbulent, nous pouvons négliger les effets de la diffusion, les erreurs expérimentales commises étant plus grandes que celles dues à l'hypothèse que nous avions faite précédemment et que nous venons de vérifier.

Avantage de la méthode dynamique proposée.

Nous avons adopté, pour l'étude cinétique de la déméthylation du xylénol 1-3-5, la méthode dynamique telle que nous venons de la proposer, notre méthode présentant en effet des avantages indéniables.

1°) La distribution des produits issus de la réaction est très importante pour l'étude du mécanisme réactionnel. Or, dans notre cas, cette distribution est très complexe et l'analyse quantitative ne peut être menée à bien que lorsque la masse des produits à analyser est supérieure à 300 gr. Seul un appareil dynamique permet de traiter de pareilles quantités.

2°) Notre méthode dynamique permet de toujours travailler à pression atmosphérique, chose impossible dans les autres cas. Ceci nous permet de nous dispenser de tout système de régulation, de pompe à vide ou de compresseur. Les appareils d'étude sont donc simplifiés d'une façon très appréciable.

3°) Nous avons vu, au début de ce chapitre, que dans le cas des réactions à la fois homogènes et hétérogènes, cas des réactions de pyrolyse par exemple, les températures élevées étaient favorables à la réaction homogène. Pour éviter la réaction hétérogène parasite, il est bon d'opérer à température élevée. Mais les réactions deviennent alors très rapides, les temps de réactions sont de l'ordre de la seconde et même parfois moins. Seule la méthode dynamique permet une grande précision sur les temps de réaction très courts.

4°) Notre méthode est d'un emploi aisé ainsi que nous l'avons déjà vu. Il n'est plus besoin de tracer la courbe c = f (t) et de ce fait on supprime l'imprécision du tracé des tangentes pour l'obtention des vitesses. La précision n'est limitée que par la précision de nos expériences. De plus l'énergie d'activation est déterminée par l'ordonnée à l'origine d'une droite et non plus par la pente comme c'était le cas pour toutes les autres méthodes, la précision est donc plus grande. D'autre part les déterminations des couples de valeurs T, S, se font sur une courbe résultant d'une série d'essais. On peut donc sélectionner ces couples dans la région où la courbe est la plus précise.

Tous ces divers avantages compensent largement le défaut des méthodes dynamique en général, un gradient de température plus considérable, à l'intérieur du réacteur, que dans le cas des méthodes statiques. Nous avons déjà vu, et nous verrons dans le chapitre réservé à la description de l'appareillage comment on pouvait réduire ce gradient et comment en corriger les effets.

- Références bibliographiques -

1 - G. BADDELEY — J. Chem. Soc. p. 527 (1943)

2 - L.S. KASSEL — Kinetics of homogeneous gas réactions Reinhold Publishing C° - New-York (1932)

3 - A.A. FROST, R.G. PEARSON - Kinetics and mechanism p. 25 John Wiley & Sons Inc. New-York (1953)

4 - M. LETORT — Bull. Soc. Chim. France t 8 n° 1 et 2 p.5 (1942)

5 - K.J. LAIDLER — Chemical Kinetics p. 15 Mc. Graw Hill Book C° New-York (1950)

6 - P. PASCAL — Chimie Générale - Tome II. Masson & Cie. Paris (1950)

7 - M. LETORT — Bull. Soc. Chim. France t. 8 n° 1 et 2 p.7 (1942)

8 - AA. FROST, R.G. PEARSON - Kinetics and Mechanism p. 183 John Wiley & Sons Inc. New-York (1953)

9 - O.A. HOUGEN, K.M. WATSON - Chemical Process Principles Part III p. 834 John Wiley & Sons Inc. New-York (1947)

10 - H.M. HULBURT — Ind. Eng. Chem. vol 36 p. 1012 (1949)

11 - E.R. GILLILAND — Ind. " " vol 26 p. 681 (1934)

12 - G. Le Bas — The molecular volumes of liquid chemical compounds - Longmans London (1915)

- Chapitre II -

- Appareillage -

Nous décrirons, dans ce chapitre, l'appareil dynamique mis au point pour l'étude de la déméthylation des xylénols. Cet appareil a été conçu pour étudier les réactions en phase gazeuse à pression atmosphérique. Il nous a permis d'obtenir une grande précision sur les deux facteurs très importants d'une étude cinétique : le temps de contact et la température.

Le schéma général est donné figure 4 (p.110). Nous décrirons les différentes parties de cet appareil.

a) La cellule de réaction

Elle peut être soit en silice soit en acier inoxydable (10 % Cr, 8 % Ni, 3% Mo). Les plans en sont donnés figure 5 (p. 111) . Nous décrirons brièvement la cellule en acier inoxydable.

Un tube en acier 18-8 de 3 cm de diamètre intérieur est muni,à son extrémité supérieure d'un tube, de même métal, de 2, 4 cm de diamètre extérieur, fermé à son extrémité inférieure, sur lequel est enroulé en hélice un fil inoxydable de 0,3 cm de diamètre. Ce dispositif de préchauffage oblige les produits injectés à parcourir un long trajet avant d'entrer dans la zone de réaction. Un thermocouple, placé en bout du préchauffeur permet de contrôler la température des produits qui en sortent. La zone de réaction est traversée axialement par un tube en acier inoxydable, contenant six thermocouples contrôlant la température en différents points de cette zone.

b) le four

C'est un four cylindrique vertical (cf. figure 6 p. 113) utilisant des cylindres de bronze d'aluminium (90 % Cu - 10 % Al) comme volants thermiques.

Il est composé de deux parties :

- A la partie supérieure le préchauffeur constitué par un bloc de bronze d'aluminium percé axialement d'un trou de 3,5 cm. de diamètre pourle logement de la cellule. Autour de ce bloc, un jeu de deux résistances électriques est enroulé en double hélice sur un bati réfractaire. Dans le bloc de bronze, très près de la périphérie sont percés deux trous destinés à recevoir les thermocouples de contrôle et de régulation du préchauffeur.

Un commutateur à quatre positions permet d'utiliser les deux résistances de trois manières :

- en série : puissance disponible 750 W
- 1 seule en fonctionnement : puissance disponible 1500 W
- en parallèle : puissance disponible 3000 W

- La partie inférieure du four correspond à la zone de réaction. Elle est identique au préchauffeur. Toutefois, afin d'améliorer le profil de température dans la zone de réaction, cette deuxième partie a été divisée en deux éléments. Un rhéostat auxiliaire, qu'on peut mettre en circuit soit avec le premier, soit avec le second élément, permet de corriger les effets thermiques de la réaction et d'obtenir ainsi une grande homogénéité de température dans la zone de réaction.

Deux compteurs d'énergie permettent de mesurer l'énergie absorbée par chacune des zones de chauffage. Par comparaison entre les énergies dépensées par l'appareil, à vide et en charge, on peut chiffrer l'effet thermique de la réaction.

a) Régulation, Mesure et Enregistrement de la Température.

La régulation automatique de la température, pour chacune des deux parties, est réalisée par deux régulateurs potentiométriques. Le four ayant une grande inertie thermique et disposant d'un jeu varié de puissances, la régulation est excellente. De plus les régulateurs potentiométriques sont très sensibles et les thermocouples de régulation sont placés à la périphérie des blocs de bronze; en un point donné de la zone de réaction la température est constante à moins de ± 0,7° C.

La température, à l'intérieur de la cellule et à la périphérie des blocs de bronze est enregistrée par un potentiomètre électronique couvrant l'intervalle 300 - 800° C. La précision de l'appareil étant égale à 2°/oo de l'échelle, nos températures enregistrées sont donc connues à 1° C près.

Le profil de température obtenu dans la cellule est représenté figure 7 (p.115). On peut voir, qu'à part les deux extrémités de la cellule la température est constante, aux erreurs d'expériences près. Aux très grands débits, non atteints dans nos expériences, le gradient de température, entre la zone de préchauffage et la zone de réaction, est moins grand. Exception faite pour ce dernier cas nous pouvons négliger ces deux zones extrêmes de la cellule, le temps de séjour dans ces deux zones étant très court et la constante de vitesse k décroissant exponentiellement avec la température.

d) Alimentation de la cellule.

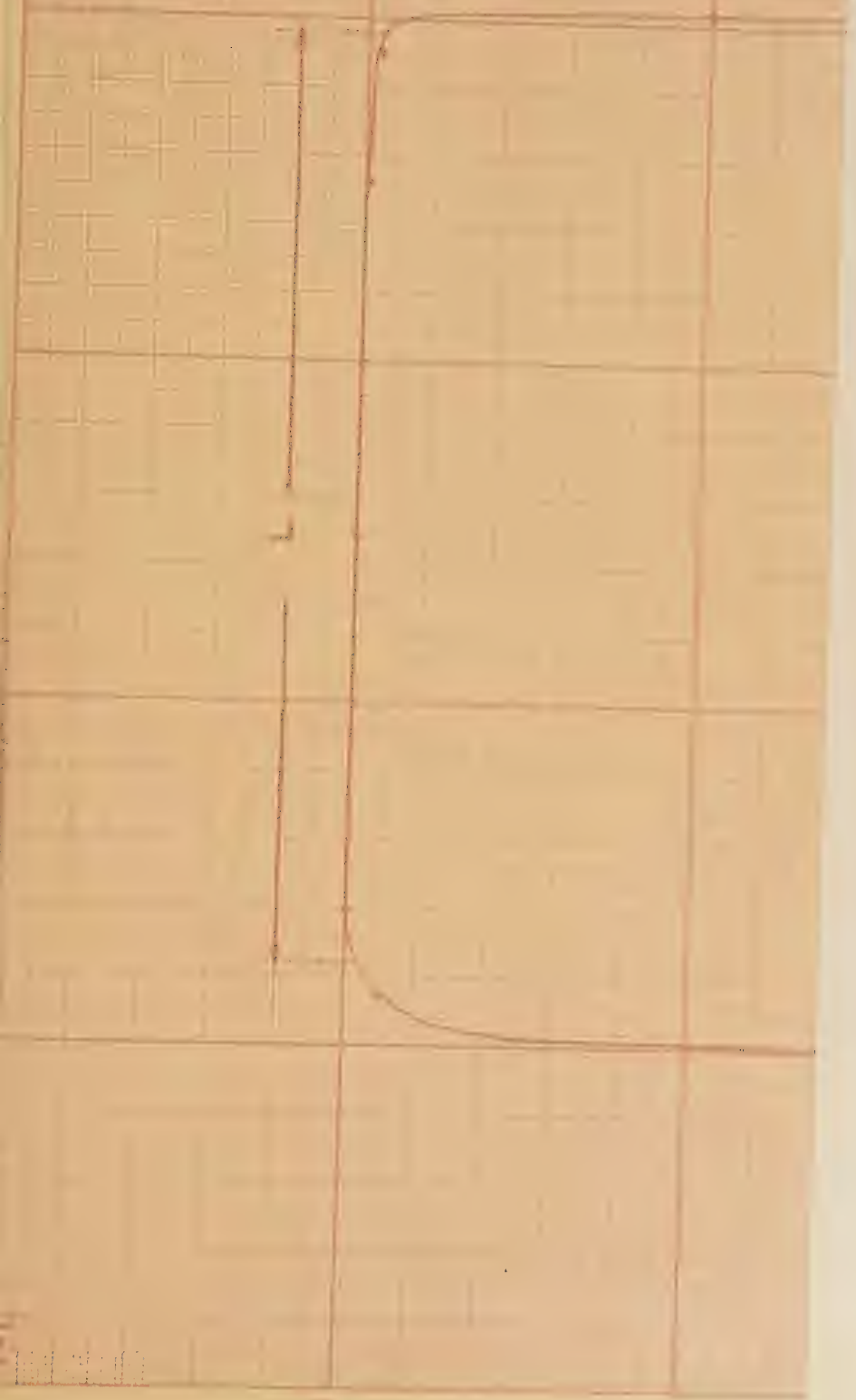
Deux pompes à piston, à débit réglable, injectent, à la partie supérieure du préchauffeur, les produits situés dans les bacs thermostatisés A et B (cf. figure 4). Le débit de ces pompes est constant à moins de 1% près.

Les réactifs gazeux sont introduits dans le préchauffeur par une tubulure latérale distincte, diamétralement opposée à la tubulure d'injection des produits liquides. Le brassage énergique des réactifs qui en résulte assure une grande homogénéité au mélange sortant du préchauffeur.

Figure 7

(Profil de Température [illegible]

L = longueur effective de la zone de [illegible]
T fixée à 770°C , S = 5,050 sec⁻¹
T du préchauffeur fixée à 770° C en bout



e) Collecte des produits obtenus.

Les produits sortant de la cellule sont refroidis brutalement par le réfrigérant A : la majeure partie est condensée et reste dans le collecteur. Les gaz non condensés circulent alors dans le réfrigérant B, puis dans un scrubber et enfin dans un piège à carboglace où les traces d'hydrocarbures liquides à température ordinaire sont retenues avec certains gaz condensables. Les gaz sont alors mesurés par un compteur et stockés dans un gazomètre en vue de leur analyse.

Après le réfrigérant A, un robinet à trois voies permet, lors du grillage du dépôt de carbone formé dans la cellule, d'envoyer les gaz vers l'appareil doseur de CO_2 et de H_2O.

f) Dispositif de dosage du carbone formé.

Le dépôt de carbone formé dans la cellule est grillé par passage d'un courant d'air deshydraté et privé de gaz carbonique. L'air ainsi utilisé est envoyé, avec un excès d'air, dans un tube garni de CuO et chauffé à 400° C, de manière à oxyder l'oxyde de carbone en gaz carbonique. L'eau formée est dosée par absorption sur du chlorure de calcium, le gaz carbonique par absorption sur de l'ascarite. On peut ainsi analyser et doser les dépôts charbonneux qui se sont formés dans la cellule.

Répétons, pour terminer, que cet appareil n'a été prévu que pour étudier les réactions sous pression atmosphérique. Toutefois, moyennant certaines modifications il peut être utilisé pour l'étude des réactions à des pressions soit inférieures, soit supérieures à la pression atmosphérique.

- Chapitre III -

- Méthodes d'Analyse -

Les réactions de déméthylation étudiées étant très complexes, surtout dans le cas de la pyrolyse, nous avons choisi, pour suivre l'évolution des réactions, l'analyse quantitative directe des produits obtenus après réaction. Ceci nous permet, après chaque expérience, d'établir un bilan matière de l'opération et de vérifier ainsi la validité des résultats obtenus.

A la sortie de la cellule nous pouvons classer les produits, suivant leur état physique, en deux catégories :

- les produits gazeux incondensables
- les produits liquides ou solides, condensés, que l'on soutire du collecteur.

Analyse des produits gazeux

L'appareil d'Orsat nous permet de déterminer la teneur des gaz en :

- hydrocarbures non saturés (absorption par l'eau de Brome)
- CO_2 (absorption par une solution de potasse)
- CO (absorption par une solution cupro-ammoniacale)
- H_2 (combustion sélective sur CuO à 350°C)
- CH_4 et autres hydrocarbures saturés (combustion à 850°C sur CuO puis dosage du CO_2 formé).

On peut remarquer qu'il est aisé d'améliorer la méthode. En effet, de tous ces gaz, seuls CO, H_2 et CH_4 ne sont pas condensés dans un piège à air liquide, leurs points d'ébullition à pression atmosphérique étant - 192°, - 252° et - 161°C; l'éthane (-88°), l'éthylène (- 103), l'acétylène (- 84°) sont condensés dans ces conditions; le propane (- 42°), le propylène (- 48°) sont condensés dans un piège à carboglace - acétone.

Nous avons donc, pour nos analyses de gaz, procédé de la manière suivante. Après dosage du CO_2 par barbotage dans une lessive de potasse, les gaz traversent un petit piège à air liquide. On dose alors facilement H_2, CO et CH_4. L'air liquide du piège est remplacé par le mélange carboglace-acétone. On dose le méthane partiellement condensé et l'éthane d'une part, l'éthylène de l'autre par absorption dans l'eau de brome; un simple calcul à partir du volume de CH_4 + C_2H_6 mis en expérience et du volume de CO_2 obtenu par combustion permet de calculer les pourcentages respectifs de CH_4 et C_2H_6. Enfin l'acétylène est mis en évidence par le précipité rouge caractéristique d'acétylure cuivreux qu'il donne avec la solution cupro-ammoniacale. Le résidu dans le piège, s'il existe, contient les hydrocarbures en C_3 ou C_4 qui auraient pu échapper au piège disposé sur l'appareil dynamique utilisé.

Analyse des produits liquides et solides

Les produits recueillis dans le collecteur et les différents pièges forment un mélange parfois très complexe. Dans le cas de la pyrolyse du xylénol 1-3-5, par exemple, le mélange recueilli renferme :

- de l'eau		(P.E.	760 mm Hg	100°C)
- du benzène		(P.E.	"	80°,1)
- du toluène		(P.E.	"	110°,8)
	(ortho	(P.E.	"	144°)
- des xylènes	(méta	(P.E.	"	139°,3)
	(para	(P.E.	"	138°,5)
- du phénol		(P.E.	"	181°,9)
	(ortho	(P.E.	"	190°,8)
- des crésols	(méta	(P.E.	"	202°,8)
	(para	(P.E.	"	201°,8)
- du xylénol 1-3-5		(P.E.	"	219°,5)

- éventuellement d'autres xylénols ou éthylphénols
- des produits plus lourds résultant de polymérisations, condensations, etc.... que nous grouperons sous le nom de brai.

L'analyse quantitative d'un pareil mélange est évidemment très délicate, compliquée encore par le fait que certains de ces composés ne se trouvent présents qu'avec un faible pourcentage. La distillation seule ne nous a pas donné de résultats satisfaisants. Par contre elle nous permet de fractionner le mélange initial en une série de coupes, beaucoup moins complexes, dont l'analyse devient possible. Nos analyses ont été faites en combinant la distillation et la spectrophotométrie infra-rouge.

a) Distillation

Elle a pour but de fractionner le mélange en une série de fractions telles que chacune d'elles puisse être résolue par spectrographie I.R.

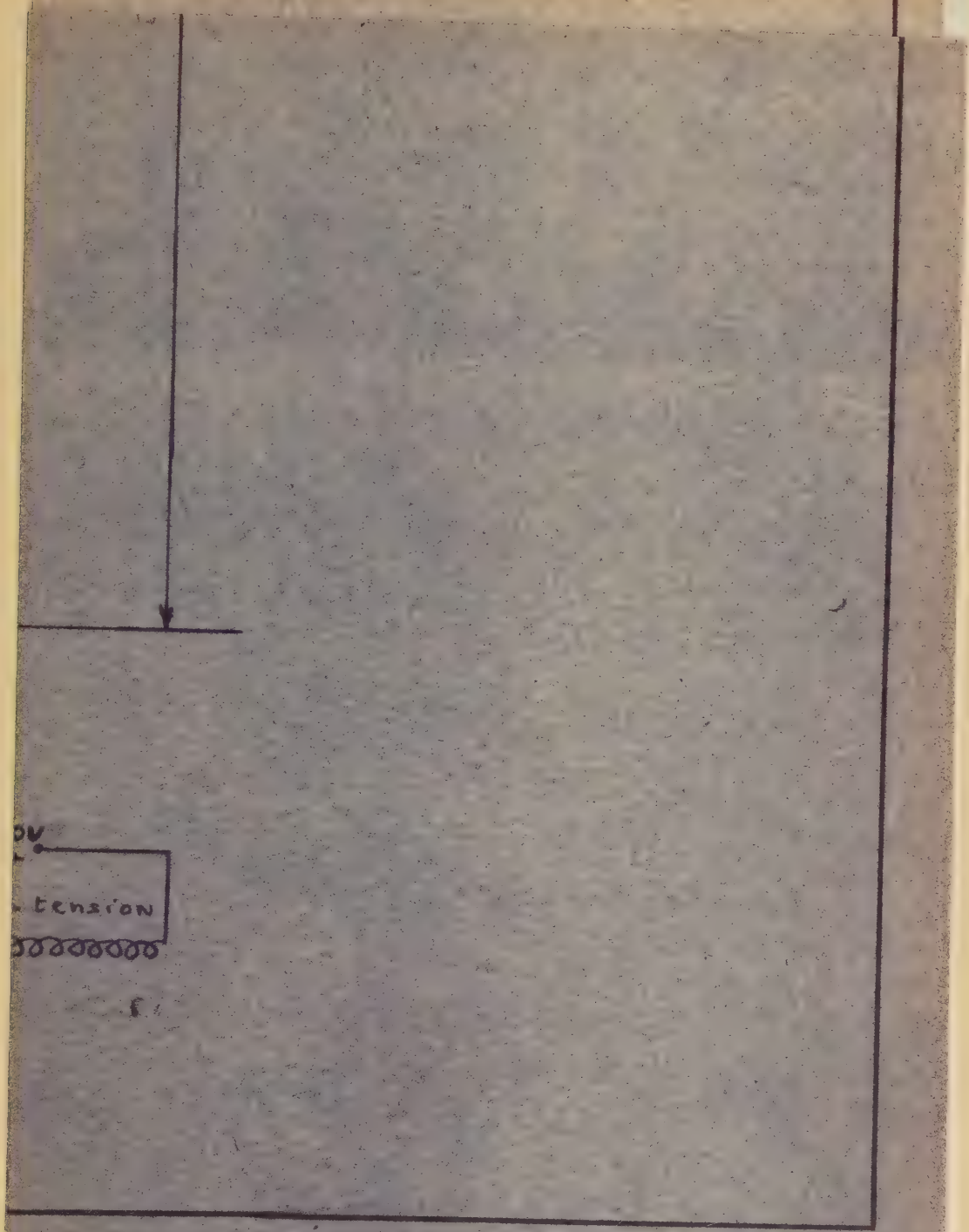
Colonnes à distiller

Les colonnes à distiller utilisées, représentées par la figure 7 (p. 120), ont été conçues de façon à permettre des coupes aussi nettes que possible : leur efficacité est grande et leur mise en oeuvre faible, comparée à la charge soumise à la distillation.

Le diamètre intérieur de ces colonnes est de 0,8 cm., leur hauteur de garnissage 160 cm. Elles sont garnies intérieurement d'anneaux en toile métallique inoxydable. Une gaine de vide et un manteau chauffant, réglé par un variateur de tension, leur assurent une marche quasi adiabatique. Un chauffage externe par infra-rouge évite aux produits solides de cristalliser dans les tubulures et les robinets des têtes de colonne. L'efficacité de ces colonnes, déterminée au moyen du mélange benzène-tétrachlorure de carbone est de 28 plateaux théoriques et leur mise en oeuvre de 12 cm3.

Conduite d'une distillation

Le contenu des pièges ayant été dégazé au préalable pour éliminer les traces d'hydrocarbures en C_3 et C_4 qui auraient pu être retenues, l'ensemble est distillé tout d'abord à pression atmosphérique. Si besoin est, on rajoute du benzène pur afin que toute l'eau puisse être éliminée dans l'azéotrope eau-benzène. On distille ainsi l'eau et les hydrocarbures aromatiques.


tension

Ensuit on fait graduellement le vide, à reflux infini : la température, en tête de colonne descend peu à peu au-dessous de 80°C. On règle alors le vide à 20 mm. et on reprend la distillation. Ce procédé permet d'éviter toute altération des produits distillés par chauffage à des températures supérieures à 160°C. Les fractions obtenues pour le mélange envisagé précédemment seront les suivantes :

à pression atmosphérique	1°) 63° à 95°C	: benzène + eau
	2°) 95° à 125°C	: toluène
	3°) 125° à 150°C	: xylène
sous vide (20 mm Hg)	4°) 80° à 103°C	: phénol, crésols, o-éthylphénol et xylénol 1-2-6
	5°) 103° à 108°C	: xylénols 1-2-4, 1-2-5
	6°) 108° à 115°C	: m et p éthylphénols, xylénol 1-2-3
	7°) 115° à 123°C	: xylénols 1-3-4 et 1-3-5
	8°) Résidu	: brai

L'eau est dosée par simple décantation dans la première fraction. Le benzène et le toluène sont obtenus directement par distillation, contrôlée par la mesure des indices de réfraction. Les autres fractions sont résolues par spectrographie infra-rouge.

b) Spectrophotométrie Infra-Rouge

L'analyse des mélanges de phénol par spectrophotométrie infra-rouge a été étudiée par plusieurs auteurs (1) (2).

Les figures 8 - 17 (p. 123 - 132) représentent les spectres du phénol, des trois crésols et des six xylénols, en solution dans le sulfure de carbone, pour quatre valeurs de la concentration, tels que nous les avons obtenus au spectrophotomètre double faisceau PERKIN-ELMER modèle 21. Nous inspirant des méthodes préconisées par WHIFFEN, THOMPSON (1) et FRIEDEL, PIERCE, Mc GOVERN (2) nous voyons qu'il est possible d'analyser les coupes provenant de la distillation.

Principe de la méthode

Un composé quelconque peut être caractérisé par son spectre d'absorption infra-rouge, spectre qui varie avec l'état physique de ce composé.

L'intensité de chacune des bandes constituant le spectre d'absorption est fonction de la concentration de la solution et de l'épaisseur traversée par le rayonnement. Le plus souvent ces bandes obéissent à la loi de BEER-LAMBERT :

$$I_1 = I_o \cdot 10^{-\left[\varepsilon_{\nu_i} c_i l\right]}$$

où I_1 = intensité de la radiation ν après absorption

I_o = intensité " avant absorption

ε_{ν_i} = coefficient d'absorption du constituant i pour la fréquence ν

c_i = concentration du constituant i

l = épaisseur de la cuve.

La densité optique D est donc

$$D = \log \frac{I_o}{I_1} = l\, \varepsilon_{\nu_i} C_i$$

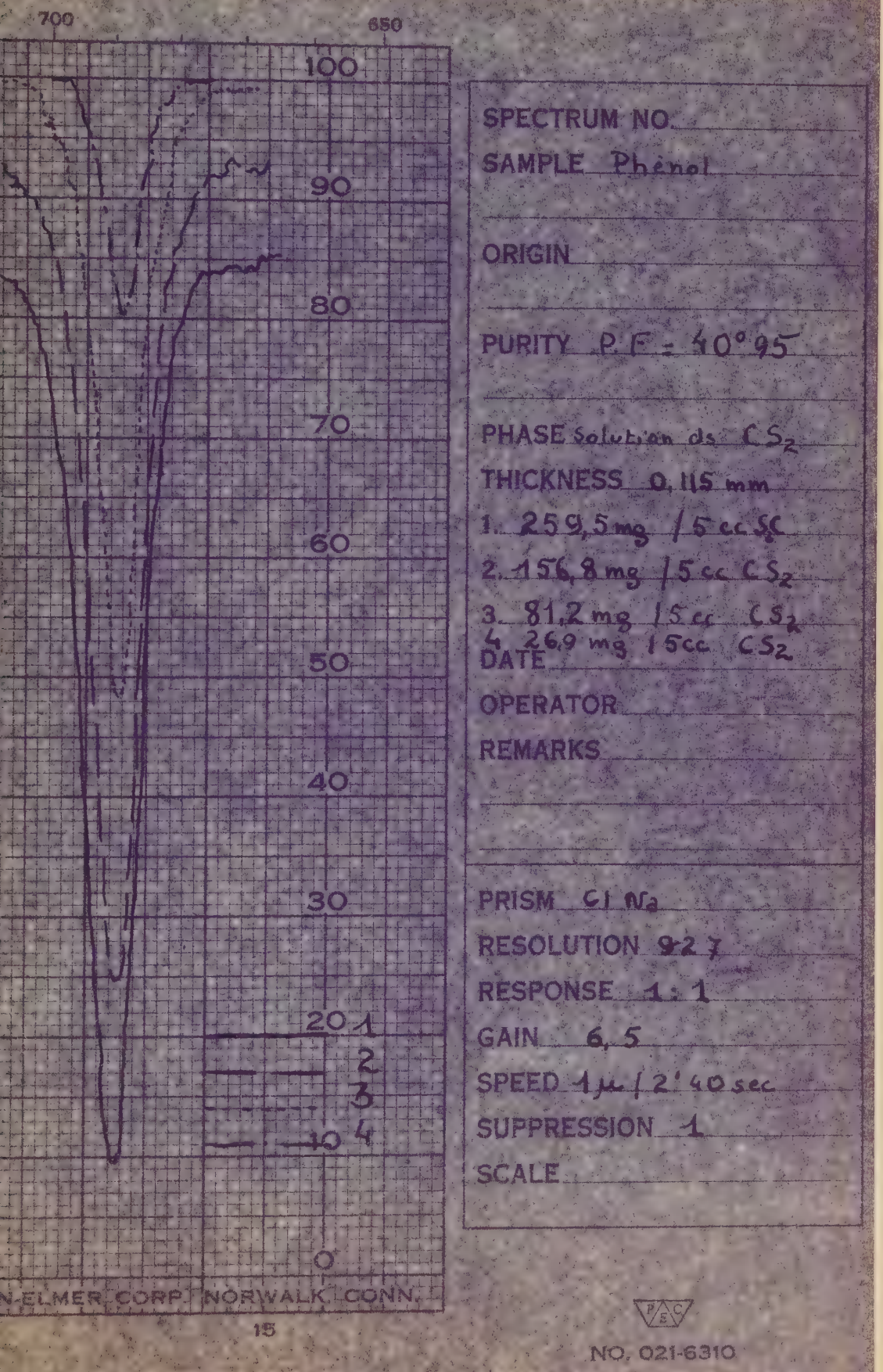
S'il y a plusieurs constituants A, B, ... absorbant la fréquence ν on aura

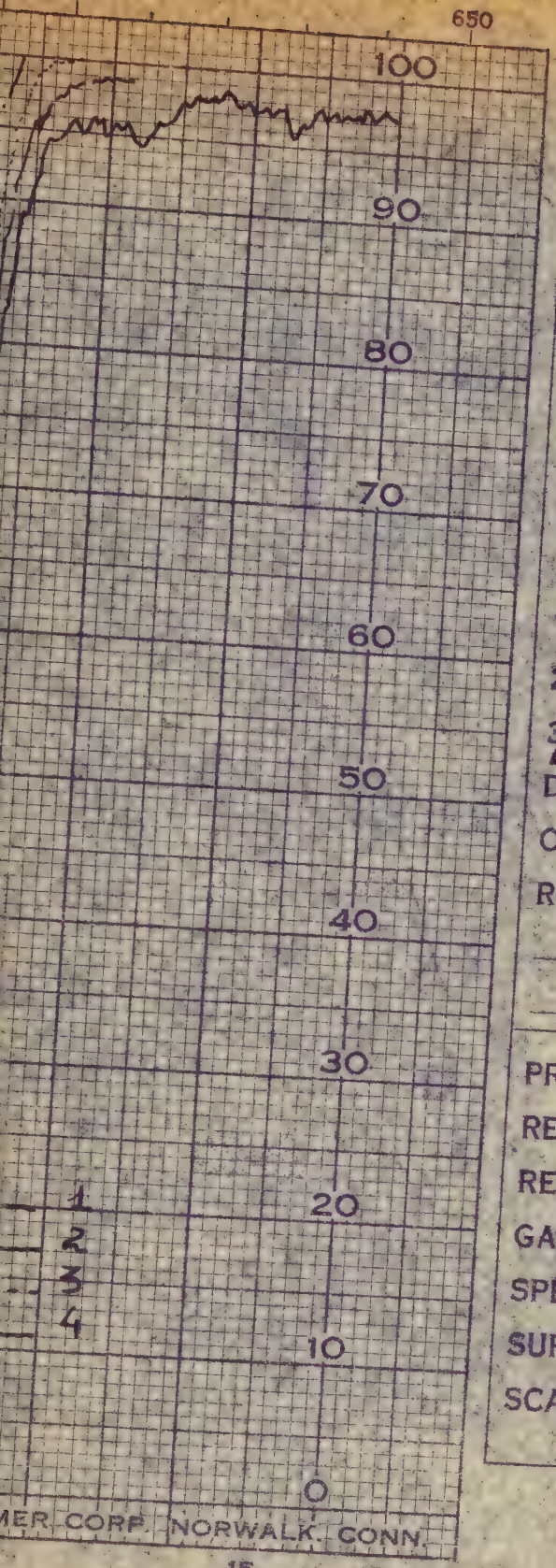
$$\log \frac{I_o}{I_1} = l\ (\varepsilon_{\nu_A} c_A + \varepsilon_{\nu_B} c_B + \ldots)$$

La densité optique D_ν pour le mélange et la radiation considérés est égale à la somme des densités optiques des constituants.

$$D_\nu = d_{\nu A} + d_{\nu B} + \ldots$$

Figure 8 : Spectre I.R. du phénol en solution dans CS_2





SPECTRUM NO.

SAMPLE Ortho-crésol

ORIGIN

PURITY P.F. 30°,55

PHASE solution ds CS_2

THICKNESS 0,115 mm

1. 250,2 mg / 5 cc CS_2

2. 149,0 mg / 5 cc CS_2

3. 78,2 mg / 5 cc CS_2

4. 27,8 mg / 5 cc CS_2

DATE

OPERATOR

REMARKS

PRISM α Na

RESOLUTION 927

RESPONSE 1

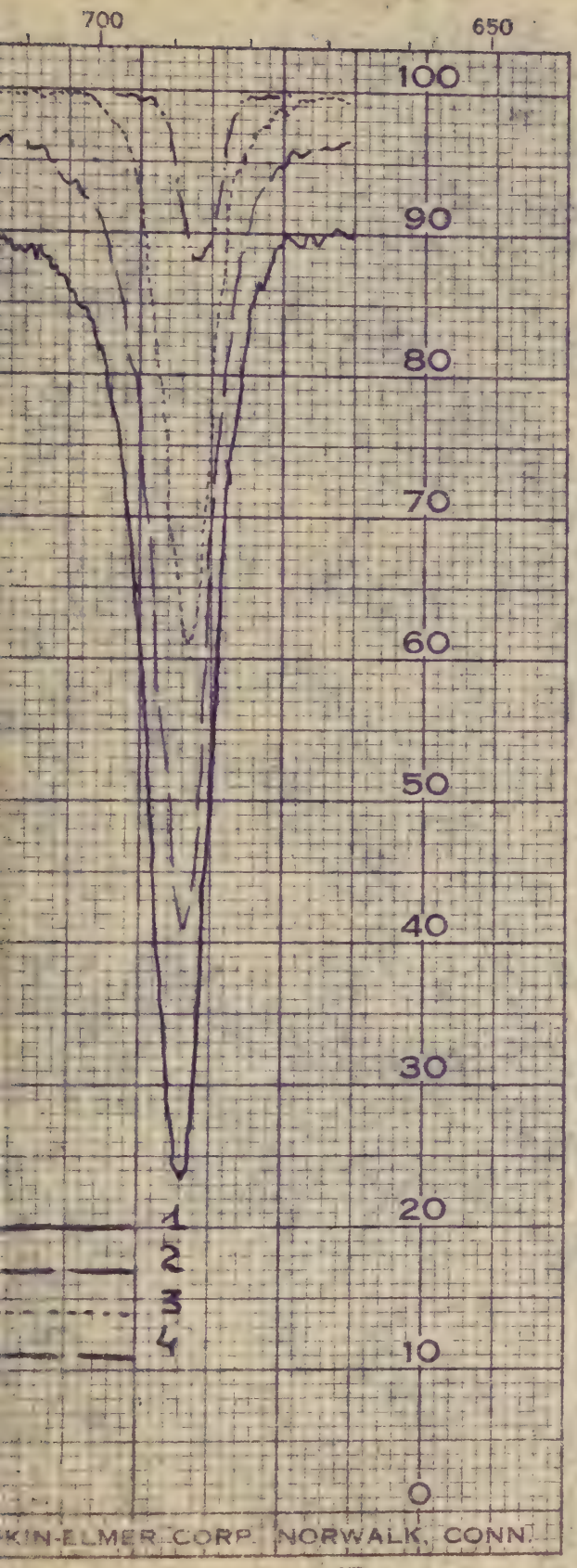
GAIN 6,5

SPEED 1μ / 2 mn 40 sec

SUPPRESSION 1

SCALE

NO. 021-6310



SPECTRUM NO.

SAMPLE META - CRESOL

ORIGIN

PURITY P.F. = 10°70

PHASE Solution ds CS_2

THICKNESS 0,115 mm

1.260 mg /5cc CS_2

2.153 mg /5cc CS_2

3.87,2 mg/5cc CS_2

4 25,9 mg /5cc CS_2

DATE

OPERATOR

REMARKS

PRISM ClNa

RESOLUTION 927

RESPONSE 1

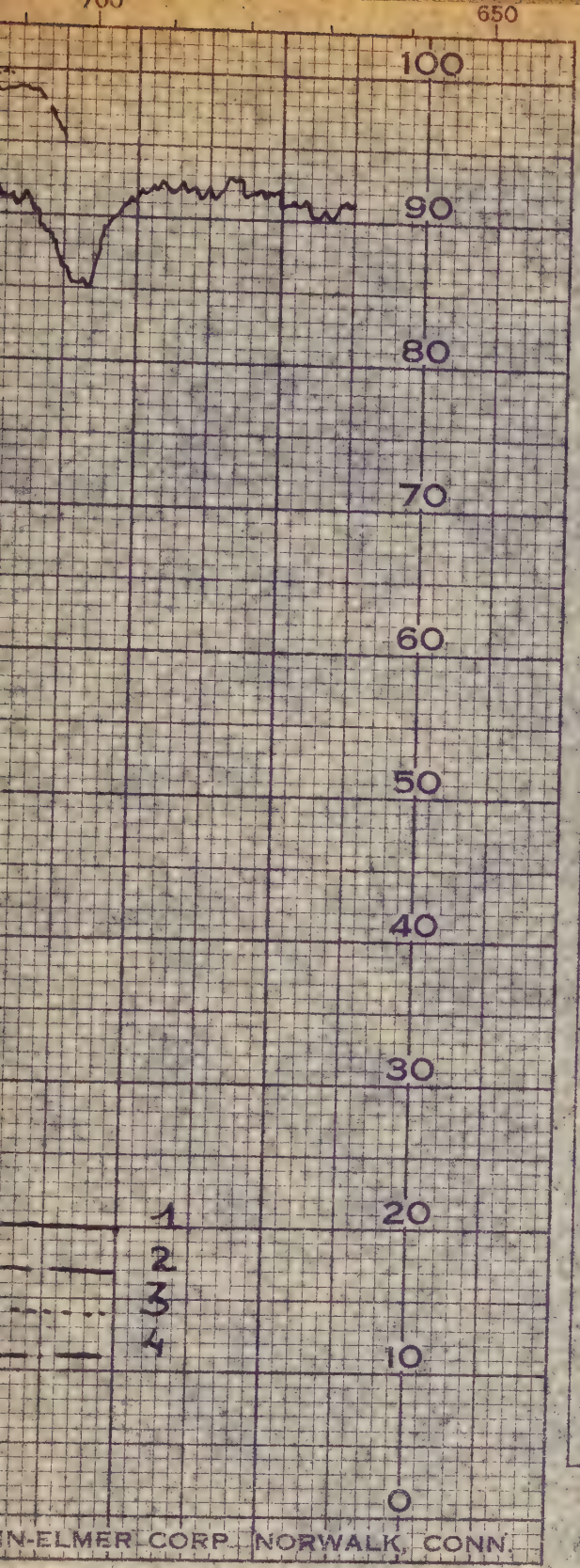
GAIN 6,5

SPEED 1 μ /2mn 40 sec

SUPPRESSION 1

SCALE

NO. 021-6310



SPECTRUM NO.

SAMPLE PARA - CRESOL

ORIGIN

PURITY P.F. 34,35 °C

PHASE Solution ds CS_2

THICKNESS 0,115 mm

1. 252,9 mg / 5cc CS_2

2. 152,2 mg / 5cc CS_2

3. 75,1 mg / 5cc CS_2

4. 26,7 mg / 5cc CS_2

DATE

OPERATOR

REMARKS

PRISM ClNa

RESOLUTION 927

RESPONSE 1

GAIN 6,5

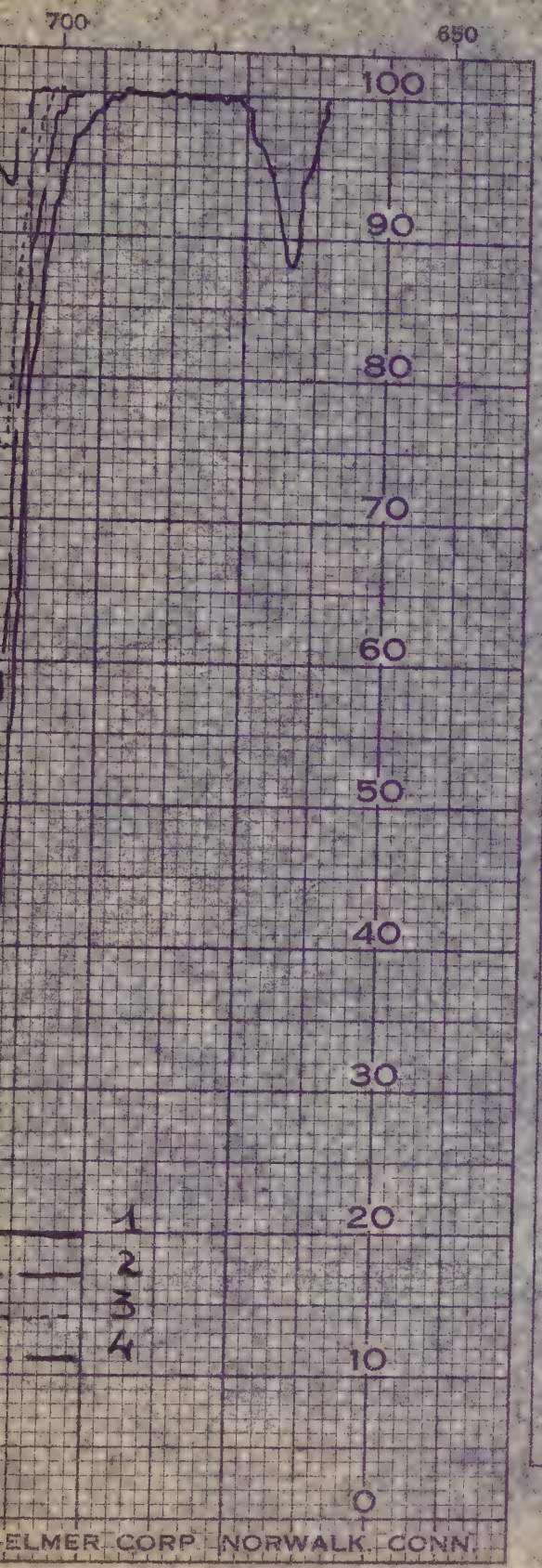
SPEED 1μ / 2 mn 40 sec

SUPPRESSION 1

SCALE

P/E/C

NO. 021-6310



SPECTRUM NO.

SAMPLE Xylenol 1-2-3

ORIGIN

PURITY P.F. 73°80

PHASE Solution ds CS_2

THICKNESS 0,115 mm

1. 251,7 mg / 5 cc CS_2
2. 152,3 mg / 5 cc CS_2
3. 78,2 mg / 5 cc CS_2
4. 26,6 mg / 5 cc CS_2

DATE

OPERATOR

REMARKS

PRISM ClNa

RESOLUTION 927

RESPONSE 1

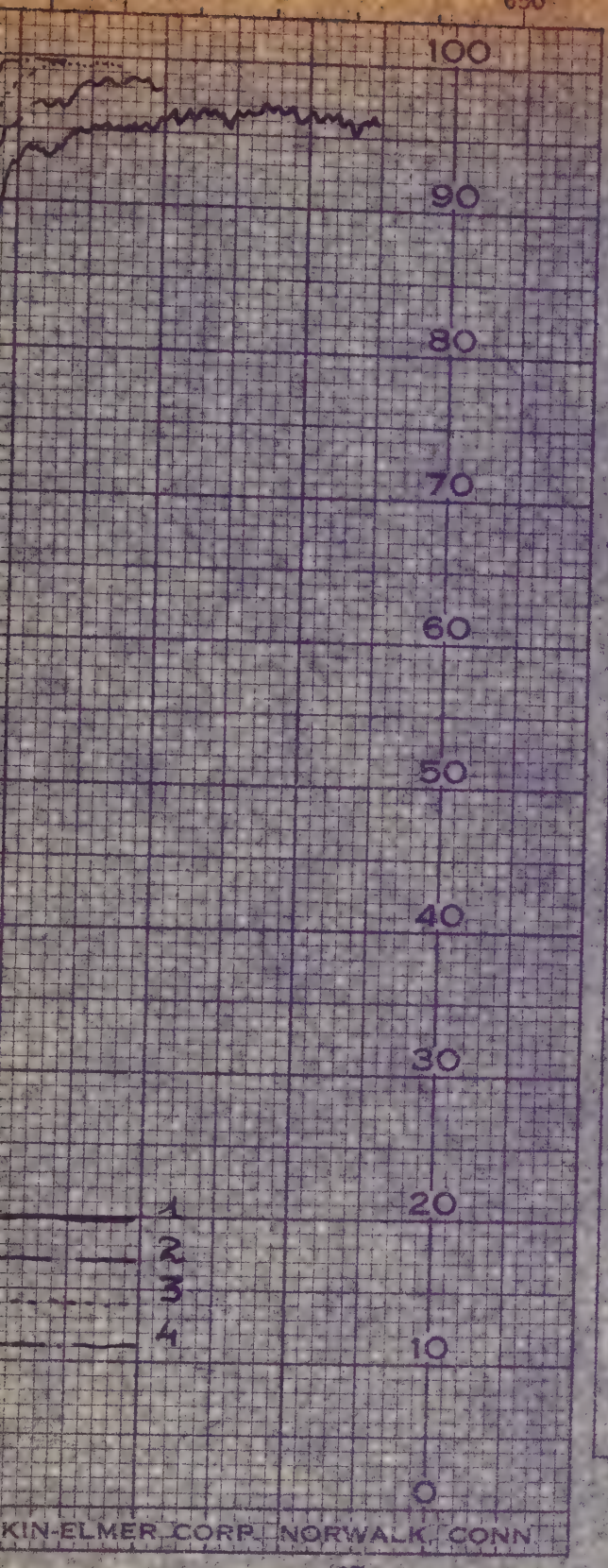
GAIN 6,5

SPEED 1 μ / 2 mn 40 s

SUPPRESSION 1

SCALE

NO. 021-6310



SPECTRUM NO.

SAMPLE Xylénol 1-2-4

ORIGIN

PURITY P.F. = 26°80

PHASE Solution ds CS_2

THICKNESS 0,115 mm

1. 250,7 mg / 5cc CS_2

2. 157,2 mg / 5cc CS_2

3. 81,4 mg / 5cc CS_2

4. 25,1 mg / 5cc CS_2

DATE

OPERATOR

REMARKS

PRISM Na Cl

RESOLUTION 927

RESPONSE 1

GAIN 6,5

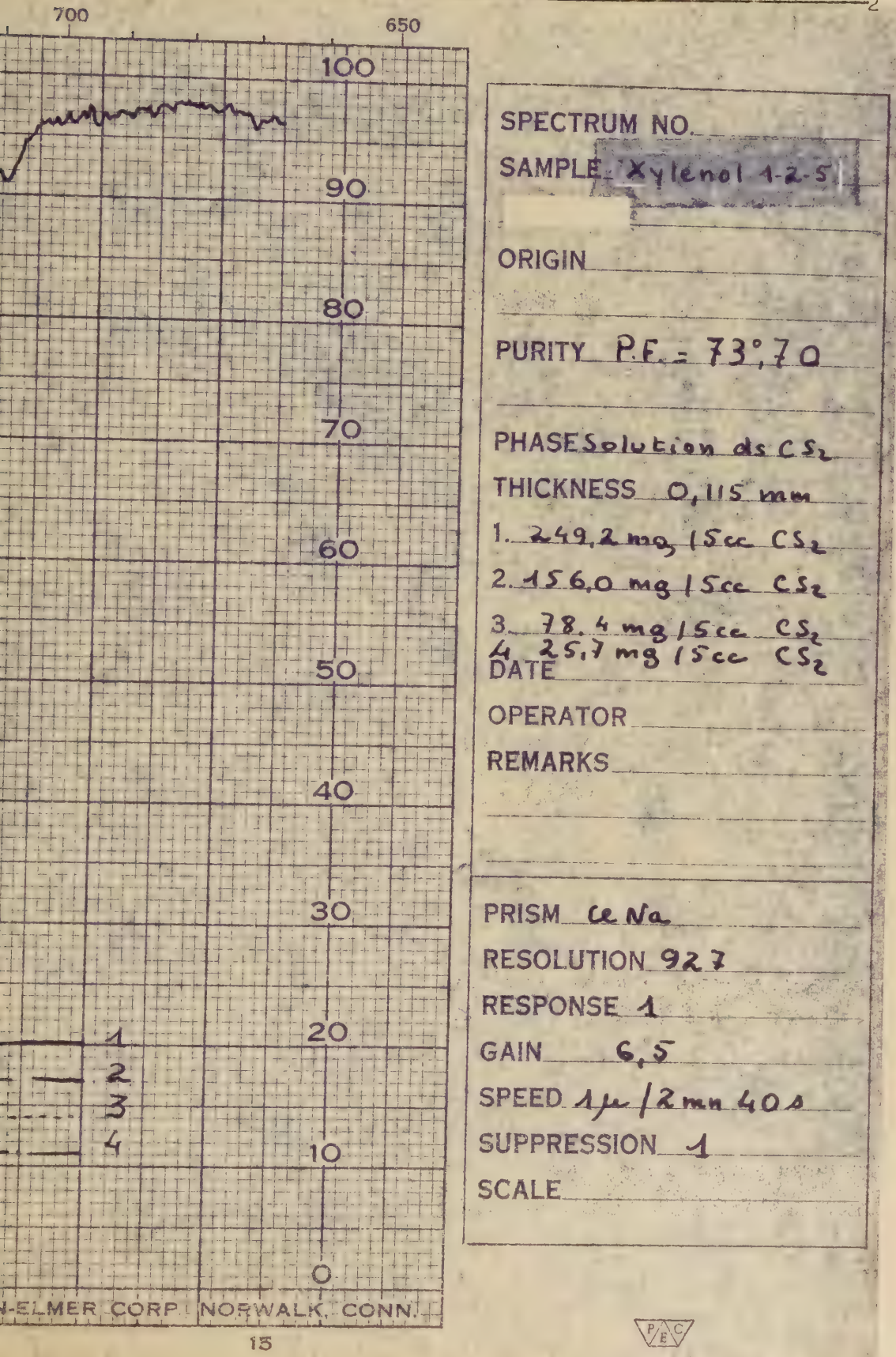
SPEED 1 μ / 2mn 40sec

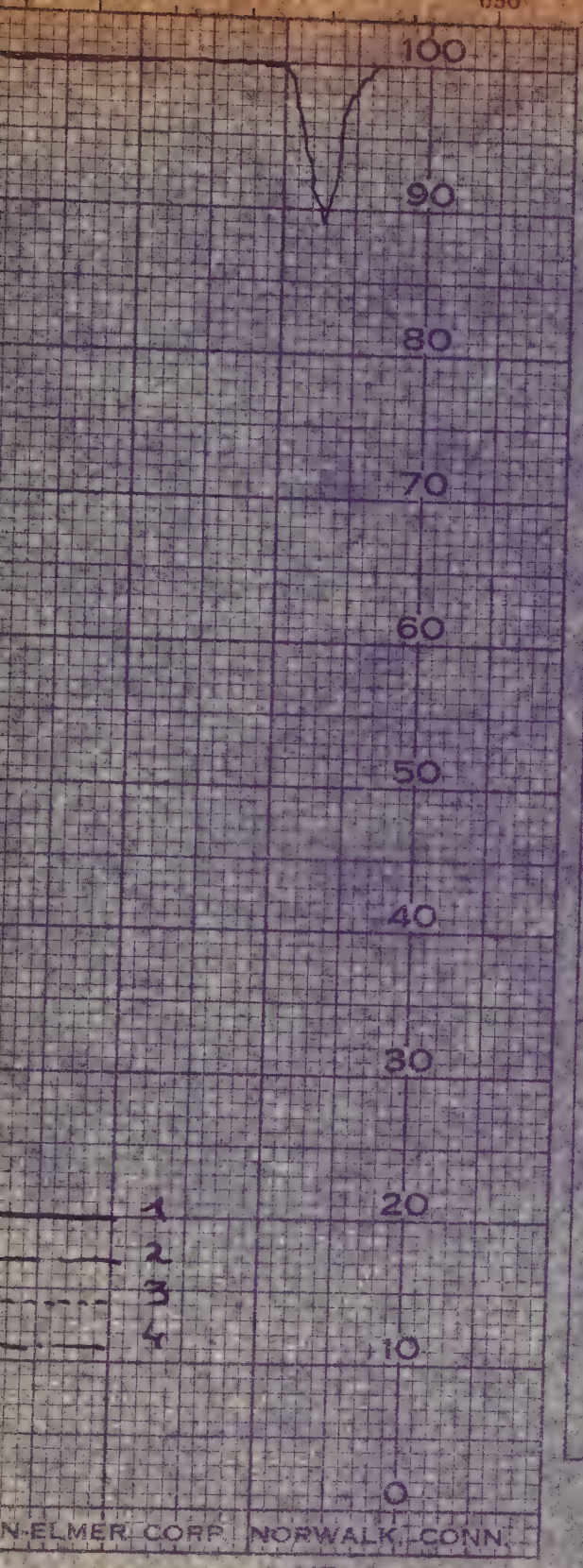
SUPPRESSION 1

SCALE

NO. 021-6310

Figure 14 : Spectre I.R. du xylénol 1-2-5 en solution dans CS_2





SPECTRUM NO.

SAMPLE Xylenol 1-2-6

ORIGIN

PURITY P.F. 47°20

PHASE Solution ds CS_2

THICKNESS 0,115 mm

1. 250,9 mg / 5cc CS_2

2. 151,2 mg / 5cc CS_2

3. 75,8 mg / 5cc CS_2

4. 25,1 mg / 5cc CS_2

DATE

OPERATOR

REMARKS

PRISM LiNa

RESOLUTION 927

RESPONSE 1

GAIN 6,5

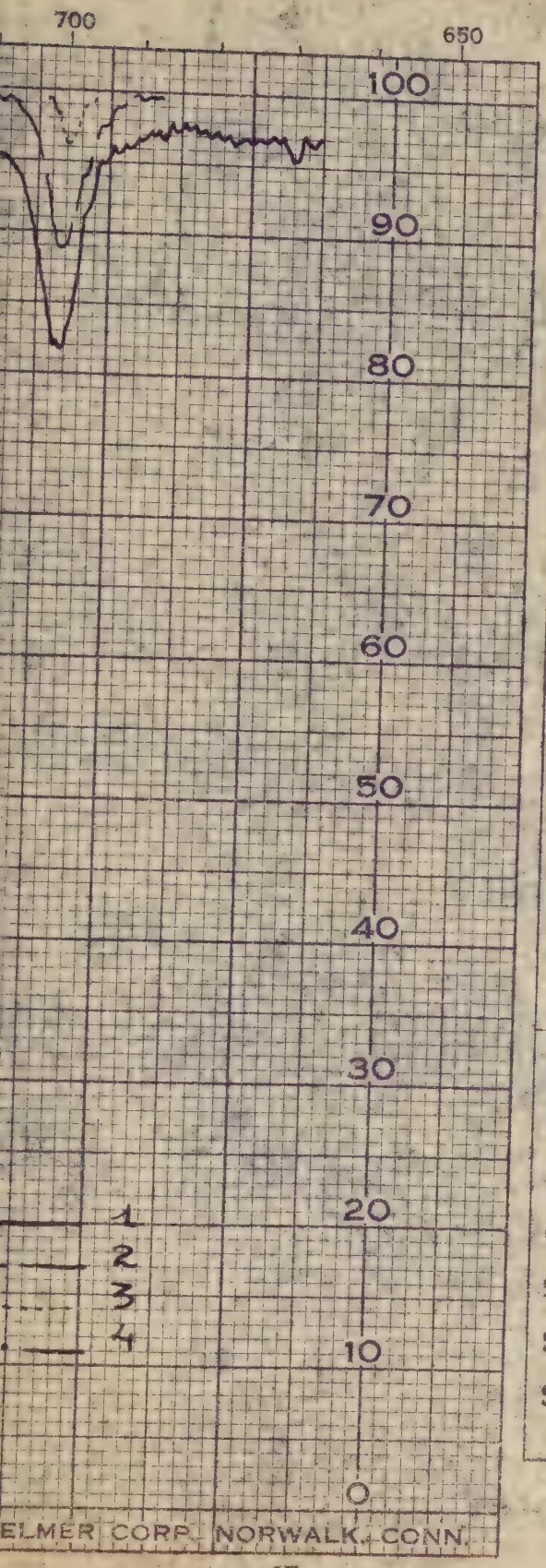
SPEED 1μ / 2mn 40s

SUPPRESSION 1

SCALE

NO. 021-6310

Figure 16 : Spectre I.R. du xylénol 1-3-4 en solution dans CS_2



SPECTRUM NO.

SAMPLE Xylenol 1-3-4

ORIGIN

PURITY P.F = 62°35

PHASE Solution ds CS_2

THICKNESS 0,115 mm

1. 250,5 mg / 5 cc CS_2

2. 156,0 mg / 5 cc CS_2

3. 77,5 mg / 5 cc CS_2

4. 24,8 mg / 5 cc CS_2

DATE

OPERATOR

REMARKS

PRISM Cl Na

RESOLUTION 927

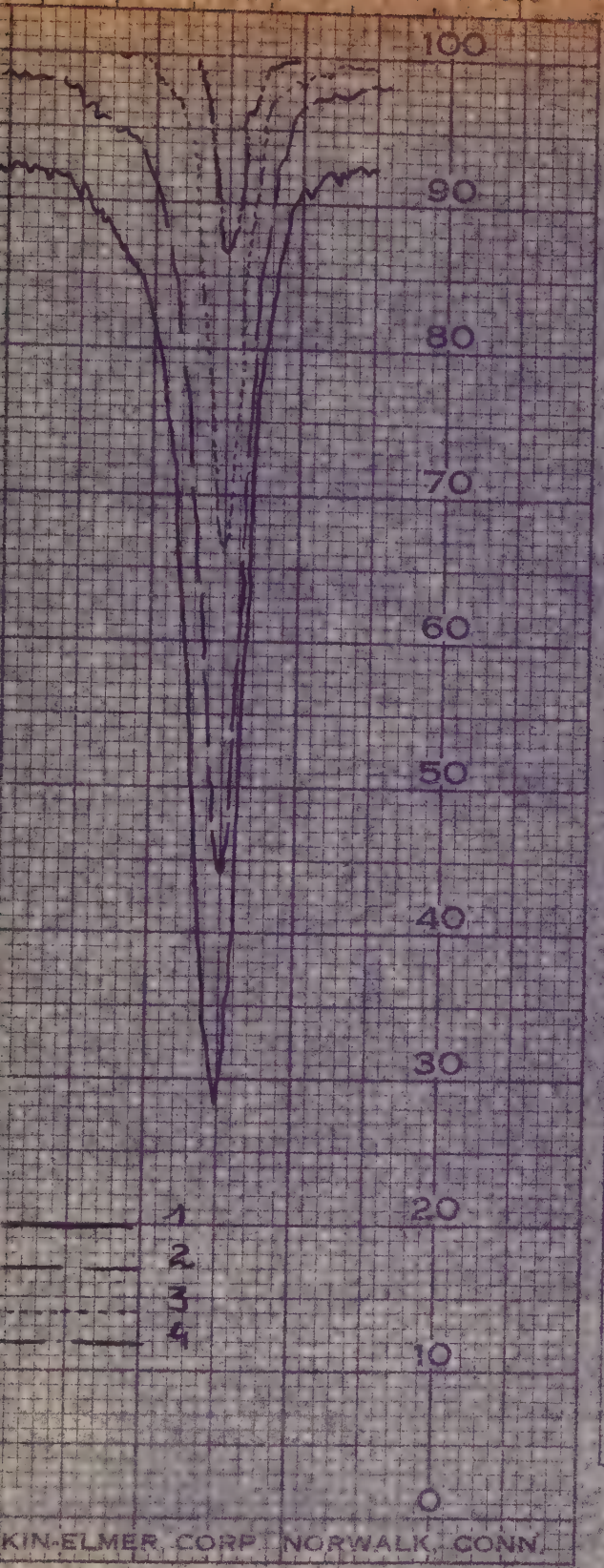
RESPONSE 1

GAIN 6,5

SPEED 1 μ / 2 mn 40 sec

SUPPRESSION 1

SCALE



SPECTRUM NO.

SAMPLE Xylenol 1-3-5

ORIGIN

PURITY P.F = 65°30

PHASE Solution ds CS_2

THICKNESS 0,115 mm

1. 252,7 mg / 5cc CS_2

2. 153,0 mg / 5cc CS_2

3. 75,3 mg / 5cc CS_2

4. 26,7 mg / 5 cc CS_2

DATE

OPERATOR

REMARKS

PRISM ClNa

RESOLUTION 927

RESPONSE 1

GAIN 6,5

SPEED 1μ / 2mn 40 sec

SUPPRESSION 1

SCALE

KIN-ELMER CORP. NORWALK, CONN.

15

NO. 021-6310

Expression qu'on peut écrire en introduisant le pseudo-coefficient d'extinction $\gamma_{\nu_i} = \varepsilon_{\nu_i} l$:

$$D = \gamma_{\nu_1} C_A + \gamma_{\nu_2} C_B + \ldots.$$

On voit qu'il est donc possible de doser chacun des constituants composant un mélange, connaissant les valeurs de ε_{ν_A}, ε_{ν_B} .... déterminées à l'avance sur le constituant pur et les valeurs de D du mélange pour un nombre suffisant de fréquences ν .

En pratique on recherche les bandes-clefs de chacun des constituants, c'est-à-dire les fréquences ν pour lesquelles les densités optiques d_ν des autres constituants sont nulles ou négligeables. On étalonne alors chacun des constituants en traçant la courbe $d_\nu = f(c)$ pour chacune des bandes-clefs choisies. Il suffira donc, pour déterminer la composition d'un mélange inconnu, de tracer son spectre d'absorption et de mesurer les diverses densités optiques D_ν des bandes-clefs. En se reportant aux courbes d'étalonnage, ou en résolvant un système de n équations à n inconnues on déterminera la concentration de chacun des constituants présents.

Dosage des phénols

Dans le cas de la déméthylation du xylénol 1-3-5 le dépouillement des spectres infra-rouge des fractions obtenues par distillation nous a montré que seuls étaient présents le phénol, le méta et le para-crésol, le xylénol 1-3-5. Ces dépouillements ont été faits au moyen des spectres obtenus (fig. 8 - 17, p. 123 - 132) et des spectres des éthylphénols trouvés dans la littérature (2). Cette constatation confirme le fait observé au cours de la distillation préliminaire du mélange recueilli, où il n'y avait pas de palier entre le m-p-crésol et le xylénol 1-3-5, les fractions recueillies entre 103°C et 115°C (sous 20 mm Hg) ne représentant guère que 1 ou 2 g.

En conséquence nous recueillons deux fractions pour la deuxième partie de la distillation (20 mm Hg) : 80°C à 108°C et 108°C à 123°C.

Dans la première fraction (80° à 108°) nous dosons

- le phénol à 1070 cm^{-1} et 752 cm^{-1}
- le m-crésol à 776 cm^{-1}
- le p-crésol à 815 cm^{-1}
- le xylénol 1-3-5 à 830 cm^{-1}

Dans la deuxième fraction (108° à 123°) nous dosons

- le m-crésol à 776 cm^{-1}
- le p-crésol à 815 cm^{-1}
- le xylénol 1-3-5 à 830 cm^{-1} - 950 cm^{-1}

L'analyse de chacune de ces fractions est faite en dissolvant 0,3 à 0,5 g. de la fraction à analyser dans 5 cc. de sulfure de carbone. Le dosage spectrophotométrique est exécuté sur la solution obtenue dans une cellule d'épaisseur e constante pour tous nos dosages. Les courbes d'étalonnage (fig. 18 p. 135) donnent alors les poids de chacun des constituants dans la solution, donc les pourcentages de chacun des éléments de la fraction recueillie.

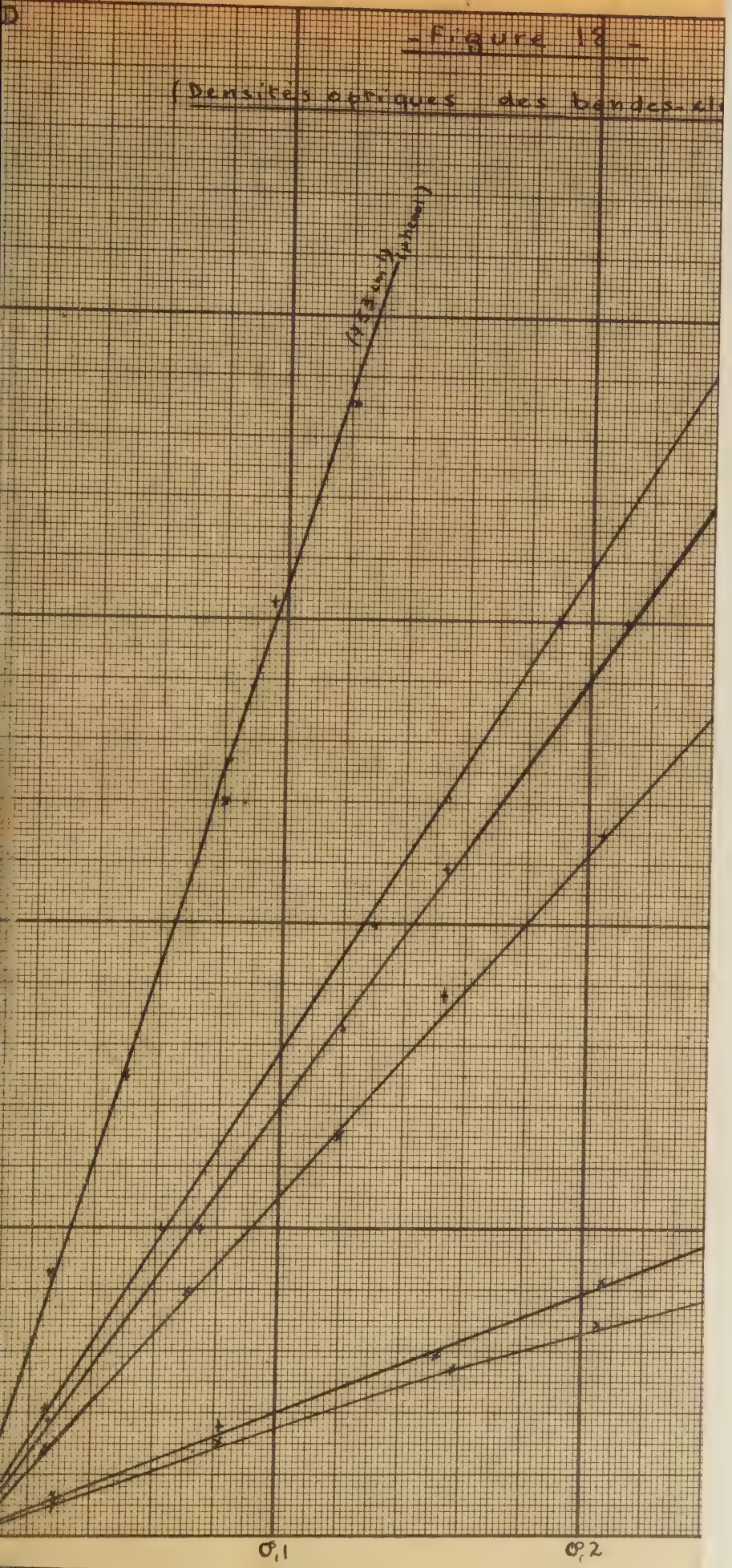
La mesure des densités optiquespour les bandes de faible intensité (phénol à 1070 cm^{-1}, xylénol 1-3-5 à 950 cm^{-1}) a été faite suivant la méthode des lignes de base (3).

Dosage des xylènes

Par distillation nous obtenons trois fractions d'hydrocarbures. La première fraction contient du benzène, de l'eau et des traces de toluène. La deuxième fraction contient essentiellement le toluène. La troisième fraction analysée par spectrographie infra-rouge renferme du m-xylène, du p-xylène et très peu de toluène. Cette dernière fraction a été analysée par spectrophotométrie infra-rouge d'après la méthode proposée par KAYE, O TIS (4) et PERRY (5). Nous renvoyons aux tables spectrales A.P.I. (6), séries N° 308, 310, 311 et 312 pour la représentation des spectres du toluène et des xylènes et aux références précédentes pour la méthode employée, les fréquences suivantes ayant été utilisées pour le dosage

- Figure 18 -

(Densités optiques des bandes-el



toluène	728 cm^{-1}
m-xylène	767 cm^{-1}
p-xylène	794 cm^{-1}

Essai d'analyse du brai

Le résidu de la distillation, lavé par une solution de soude à 10 % pour en extraire tout le xylénol 1-3-5, a été analysé par extraction fractionnée au sulfure de carbone et au cyclohexane, et spectrographie infra-rouge de chacune des fractions obtenues.

Précision de l'analyse

Cette précision dépend beaucoup de l'efficacité de la distillation.

Nous avons analysé trois mélanges synthétiques consitu és à partir de produits dont la pureté est connue et dont la composition se rapproche des compositions que nous avons observées au cours de nos expériences. Les résultats sont groupés dans le tableau I suivant :

- Tableau I -

Analyse par distillation et spectrophotométrie I.R. de mélanges étalons

Composé	Mélange N° 1		Mélange N° 2		Mélange N° 3	
	% réel	% trouvé	% réel	% trouvé	% réel	% trouvé
eau	5	4,9	2	1,9	2	1,9
benzène	10	9,6	5	4,8	5	4,8
toluène	10	9,8	5	4,9	5	4,8
m-xylène	10	9,5	5	4,9	5	5,1
p-xylène	10	9,5	5	4,5	5	4,9
phénol	10	9,8	10	10,1	5	4,6
m-crésol	10	9,4	10	9,9	5	4,7
p-crésol	10	10,2	10	9,8	5	4,9
xylénol 1-3-5	25	24,8	48	47,7	63	62,6
Total	100	97,5	100	98,5	100	98,3

Nous pouvons remarquer que tous nos résultats, sauf deux pourcentages, sont des valeurs, approchées par défaut, des vraies valeurs. Il s'ensuit donc, pour nos analyses, que nous améliorerons la précision des résultats en majorant les divers pourcentages trouvés, proportionnellement à leur valeur, de façon à ce que leur somme soit égale à 100. L'erreur relative totale commise est au plus égale à 3 %, mais nous devons remarquer que le dosage du xylénol 1-3-5, base de nos calculs cinétiques, atteint une précision supérieure à 1 %.

- Références Bibliographiques -

(1) D.H. WHIFFEN, H.W. THOMPSON. J. Chem. Soc. p. 268 (1945)

(2) R.A. FRIEDEL, L. PIERCE, J.J. Mc GOVERN. Anal. Chemisty. Vol. 22 p. 418 (1950)

(3) N. WRIGHT. Ind. Eng. Chem. vol. 13 p. 1 (1941)

(4) W.I. KAYE, K.V. OTIS Anal. Chemistry vol. 20 p. 1006 (1948)

(5) J.A. PERRY Anal. Chemistry vol. 23 p. 495 (1951)

(6) Infrared Spectral Data. Am. Pet. Inst. Projet 44 - Carnegie Institute of Technologie - Pittsburg (Pens.)

- C h a p i t r e IV -

- Résultats obtenus -

Nous exposerons dans ce chapitre les résultats obtenus au cours de nos essais de déméthylation du xylénol 1-3-5.

Produits de départ.

- Le xylénol utilisé est un produit industriel : P.E./ 760 mm Hg = 219°5, P.F. = 62° C. Après rectification dans une colonne de 30 plateaux théoriques le point de fusion est à 65° C et le spectre infra-rouge du produit rectifié nous montre que la pureté minimum est de 98,5 %. C'est ce produit à 98,5 % de pureté que nous avons utilisé.

- le benzène est du benzène pur R.P. (Prolabo) redistillé sur chlorure d'aluminium pour enlever les traces de thiophène.

Mode opératoire.

Pour chaque série d'essais, la zone de préchauffage est seule chauffée, au début, de façon que la température de cette section soit inférieure de 30° C au plus à la température choisie. On purge l'appareil à l'azote. On injecte alors le produit à des vitesses S variables et simplement repérées par la lecture de la position du tambour de commande de la pompe doseuse (celle-ci ayant été étalonnée au préalable). On détermine alors le taux ρ_p de xylénol détruit. Il est nécessaire de purger l'appareil à l'azote, de griller le coke formé par un courant d'air et repurger à l'azote avant de commencer un nouvel essai.

Après cette première détermination, on chauffe la zone de réaction. Quand la température, dans cette zone, a atteint la valeur désirée, on injecte le xylénol avec les mêmes vitesses que précédemment. On détermine le taux ρ_r de xylénol disparu. On purge l'appareil, on détermine par

grillage, la quantité de coke formé, on mesure le volume de produits gazeux formé. On analyse ensuite les produits liquides solides et gazeux et on procède au bilan matière pour contrôler la validité de l'expérience.

La quantité ρ cherchée est :

$$\rho = \rho_r - \rho_p$$

En principe on doit éviter que ρ_p soit supérieur à $\frac{\rho_r}{50}$: en effet nous calculons S comme si aucune réaction n'avait eu lieu dans le préchauffeur. Dans le cas contraire il est nécessaire soit de calculer S en tenant compte de la variation de volume qui a accompagné la réaction, soit de modifier la température du préchauffeur. En général ρ_p est très petit (de l'ordre de 0,5 % et de ce fait il n'entraîne qu'une très légère erreur dans la détermination de S, détermination faite d'après les conditions régnant à l'intérieur du réacteur. Nous savons en effet que (cf. p. 98)

$$S = \frac{Gv}{M_o L} = \frac{G}{m_o L}$$

or $G = m\ u$

u est la vitesse du courant gazeux dans le réacteur et
L la longueur de la zone de réaction. Si N_1 représente le nombre de moles gramme de produit traité par seconde, A la section libre du réacteur (en cm^2) on a :

$$S = \frac{N_1 \times 22.400\ (1 + \alpha T)}{AL} \quad sec^{-1}$$

où α = coefficient de dilatation des gaz parfaits ($\alpha = \frac{1}{273}$)

T = température centigrade à l'intérieur du réacteur.

Pour chaque série d'essais on trace alors la courbe représentant la variation de ρ en fonction de S.

1°) Déméthylation du xylénol 1-3-5 par pyrolyse.

Avant d'étudier la pyrolyse du xylénol 1-3-5, nous avons voulu nous assurer que, dans nos conditions expérimentales, la part due à la réaction hétérogène était négligeable (cf. p. 107). La vitesse d'une réaction hétérogène étant fonction de la nature et de la valeur de la surface en contact avec les réactifs nous avons procédé à trois essais à température constante (799° C) et à vitesse spaciale S aussi constante que possible, la seule variable étant la surface.

- 1er essai, cellule en silice vide intérieurement, vitesse spaciale S = 3,718

ρ = 0,196

- 2 ème essai - cellule en acier inoxydable vide intérieurement, vitesse spaciale S = 3,767

ρ = 0,195

- 3ème essai - cellule en acier inoxydable, zone de réaction remplie de perles en stéatite (Ø 4 mm., longueur 4 mm.) vitesse spaciale S = 3,698

ρ = 0,203

Ces trois valeurs de ρ ne sont pas identiques mais la différence entre chacune de ces valeurs, égale au maximum à 0,008, est imputable, dans une certaine mesure, à la différence entre les valeurs de S. Nous pouvons donc admettre que l'influence de la réaction hétérogène est négligeable et que dans les conditions expérimentales choisies nous n'étudions que la réaction homogène.

Nous avons réalisé six séries d'essais :

Série A : T = 799° C
Série B : T = 790° C
Série C : T = 775° C
Série D : T = 769° C
Série E : T = 754° C
Série F : T = 702° C

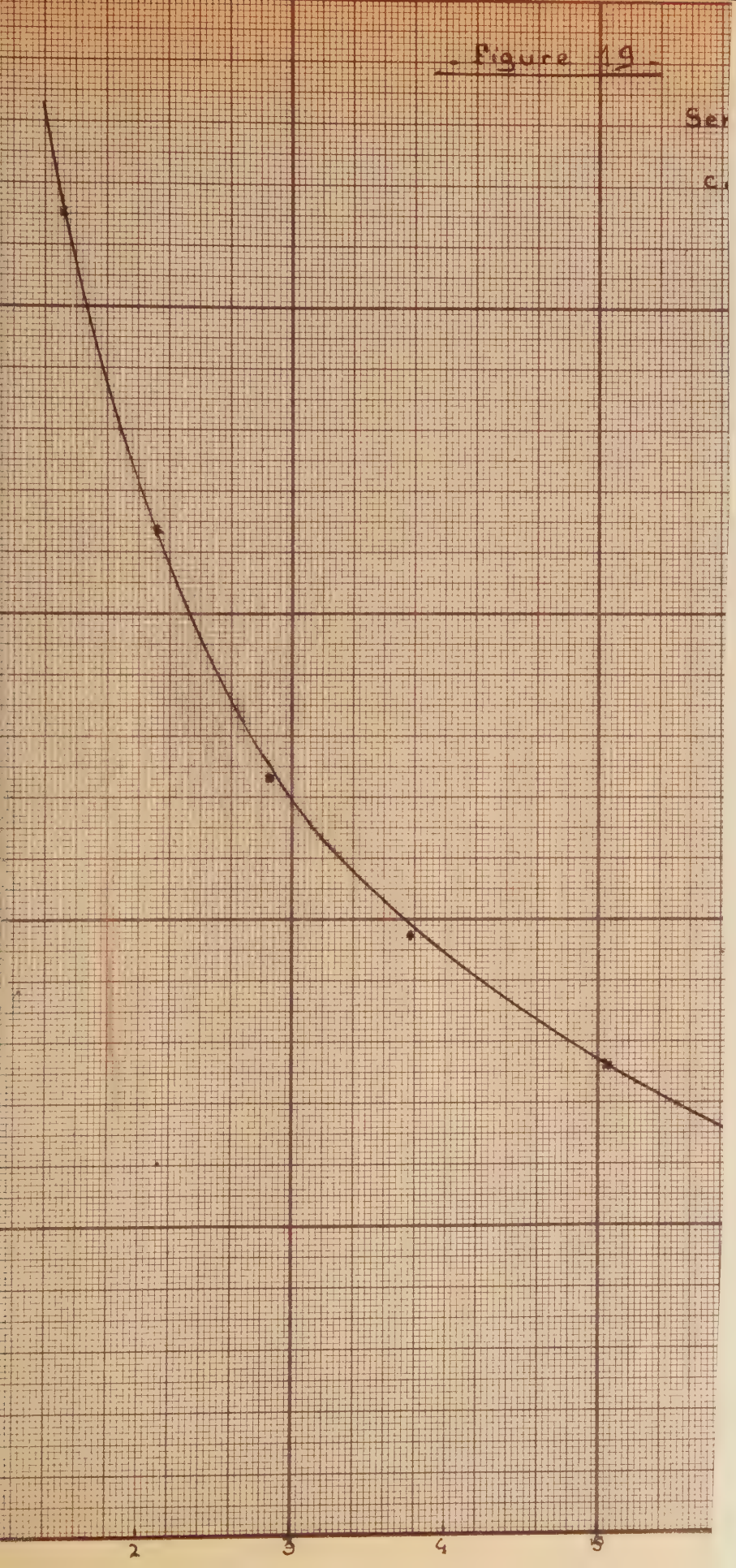
Nous donnons ci-après les diverses valeurs de ρ , en fonction de S, obtenues, ainsi que les courbes représentatives de $\rho = \varphi$ (S).

Série A : T = 799 ° C

N° d'essai	T ° C	$1 - f = \rho$	S
A_1	799°	0,080	8,550
A_2	"	0,101	7,413
A_3	"	0,123	6,351
A_4	"	0,152	5,050
A_5	"	0,195	3,767
A_6	"	0,246	2,843
A_7	"	0,327	2,119
A_8	"	0,430	1,510

La courbe représentative de la fonction $\rho = \varphi$ (S) est donnée figure 19 (p.142)

- Figure 19 -

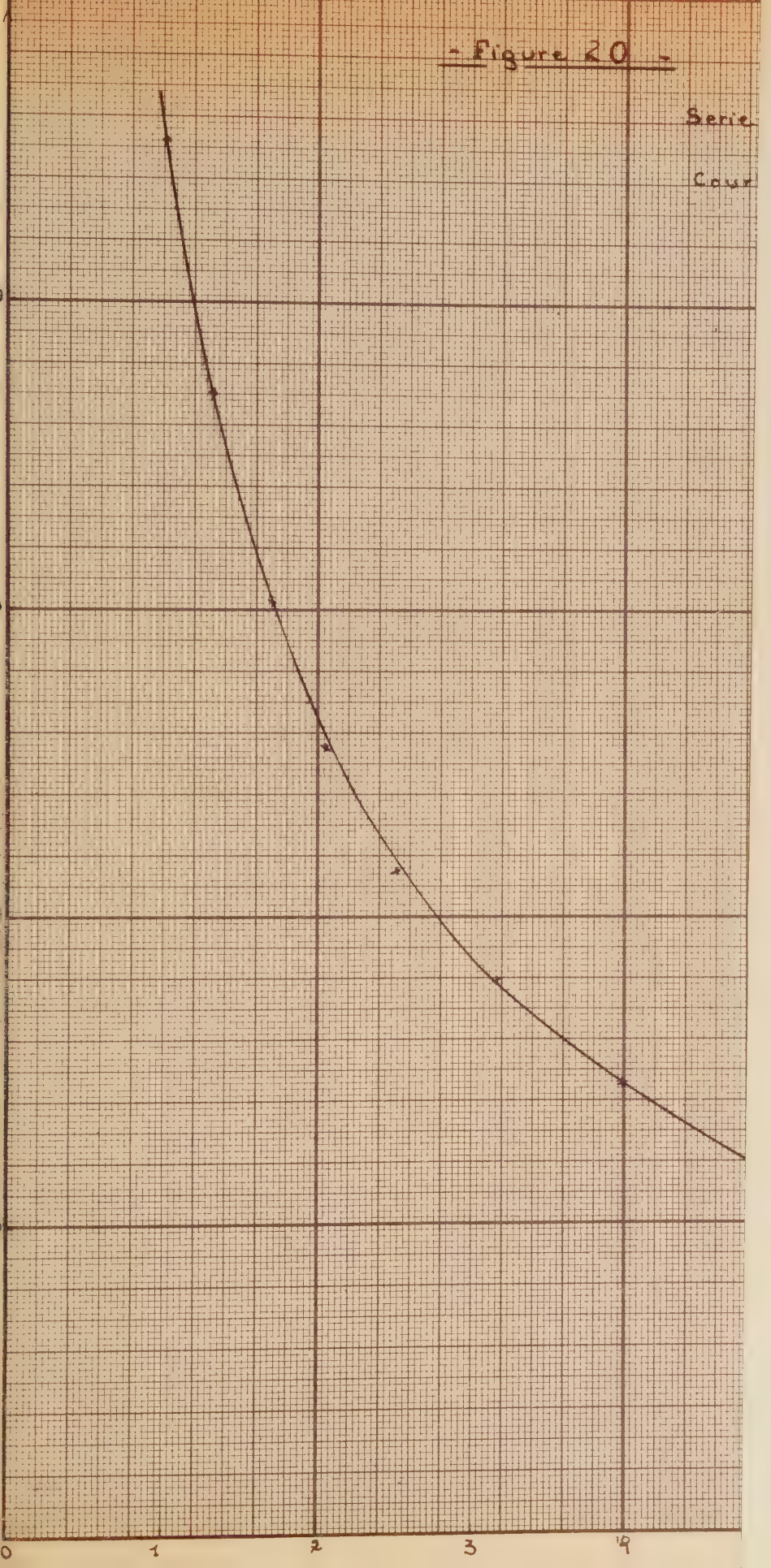


Série B : T = 790° C

N° d'essai	T °	1 - f = ρ	S
B_1	790° C	0,0750	6,718
B_2	"	0,096	5,753
B_3	"	0,119	4,945
B_4	"	0,145	4,010
B_5	"	0,180	3,162
B_6	"	0,215	2,520
B_7	"	0,275	2,052
B_8	"	0,320	1,720
B_9	"	0,371	1,319
B_{10}	"	0,452	1,003

Nous avons construit, avec ces résultats, la courbe représentative de la fonction $\rho = \varphi$ (S) pour T = 790° C. Cette courbe est représentée sur la figure 20 (p.144).

- Figure 20 -

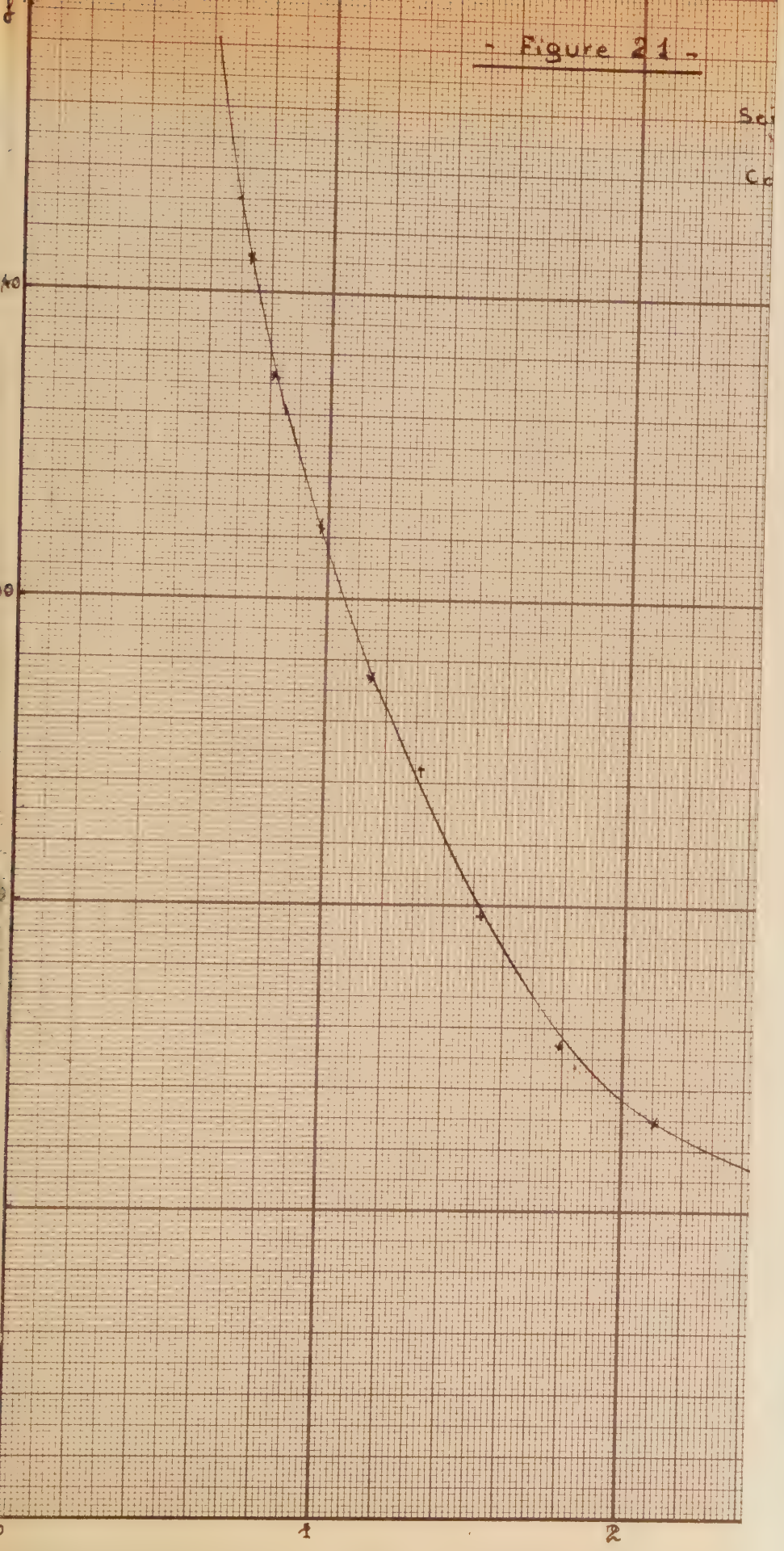


Série C : T = 775° C

N° d'essai	T°	1 - f = ρ	S
C_1	775°	0,0915	3,210
C_2	"	0,150	2,673
C_3	"	0,129	2,150
C_4	"	0,154	1,795
C_5	"	0,196	1,520
C_6	"	0,244	1,319
C_7	"	0,275	1,160
C_8	"	0,323	0,978
C_9	"	0,372	0,1817
C_{10}	"	0,415	0,738

La courbe $\rho = \varphi$ (S) pour T = 775° est représentée figure 21 (p.146)

- Figure 21 -

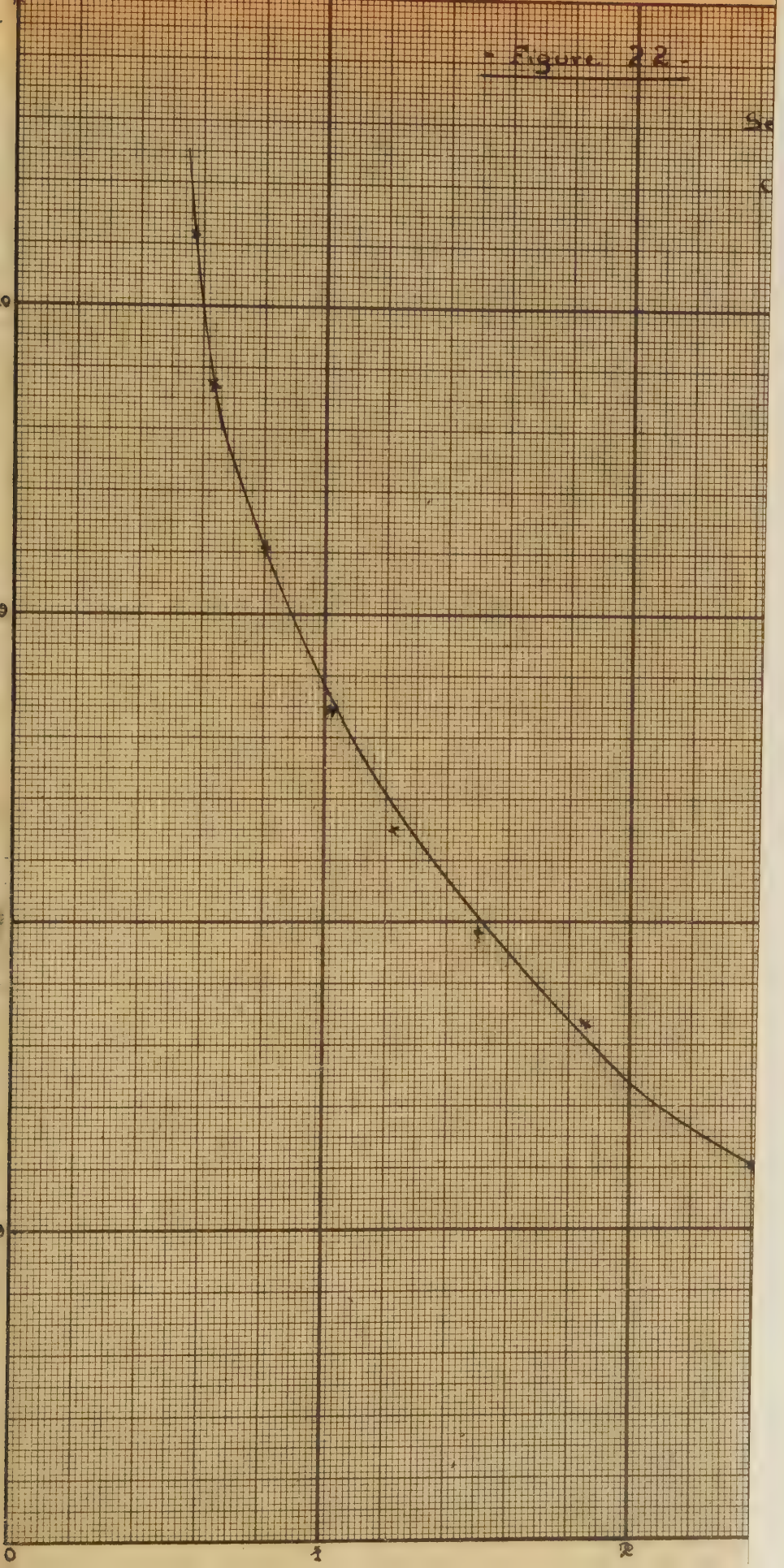


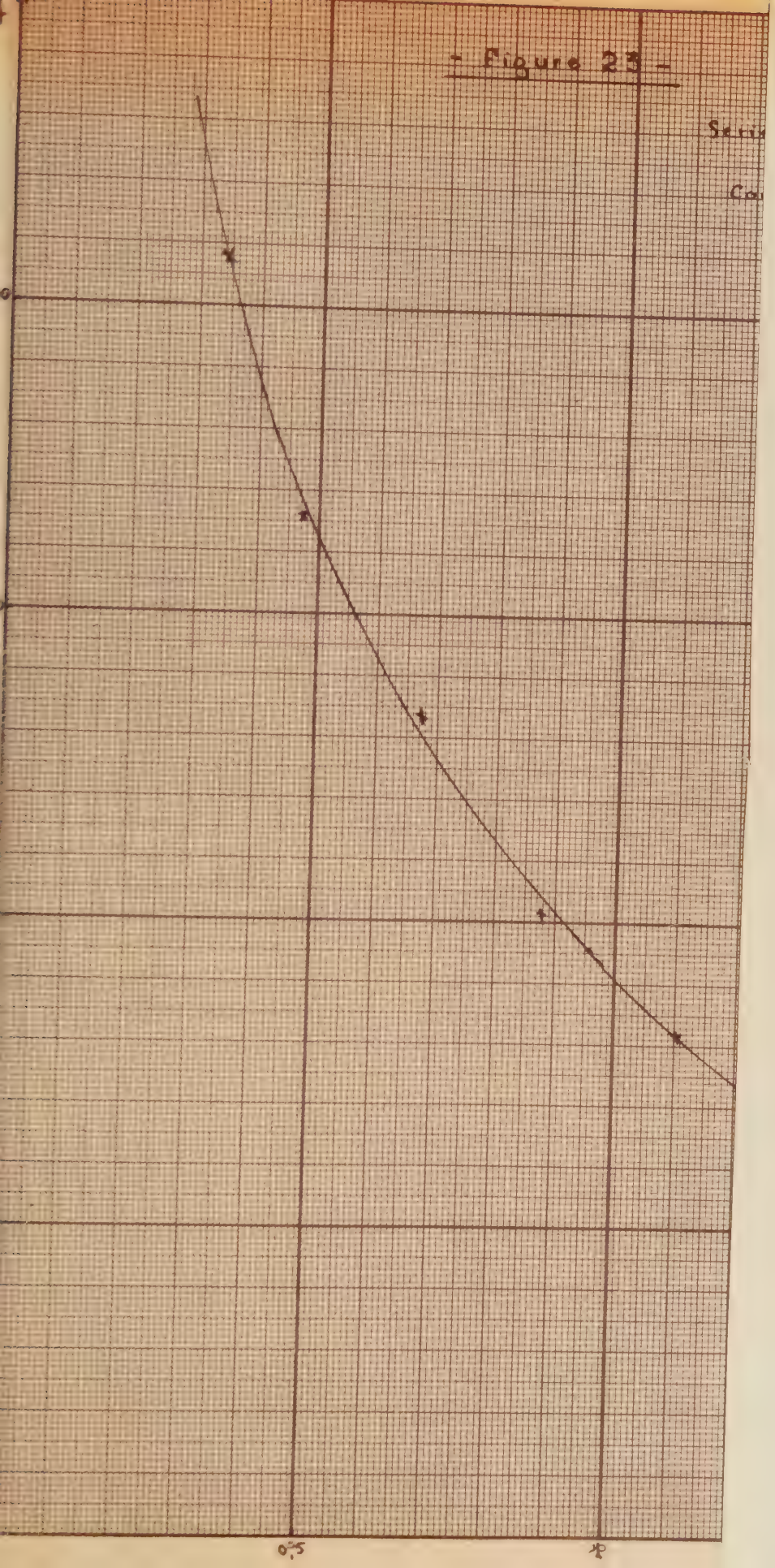
Série D : T = 769° C

N° d'essai	T°	1 - f = ρ	S
D_1	769°	0,074	3,552
D_2	"	0,090	3,067
D_3	"	0,124	2,405
D_4	"	0,167	1,858
D_5	"	0,196	1,501
D_6	"	0,230	1,224
D_7	"	0,278	1,025
D_8	"	0,325	0,803
D_9	"	0,374	0,635
D_{10}	"	0,423	0,582

La courbe représentative de la fonction $\rho = \varphi$ (S) pour T = 769°C est tracée figure 22 (p.148)

Figure 22.




- Figure 23 -
Seri
Co
0.5

Série F : T = 702° C

N° d'essai	T°	1 - f = ρ	S
F_1	702°C	0,0212	1,800
F_2	"	0,0446	1,101
F_3	"	0,058	0,708
F_4	"	0,076	0,452

La courbe représentant $\rho = \varphi$ (S) pour T = 702° est tracée figure 24 (p.152)

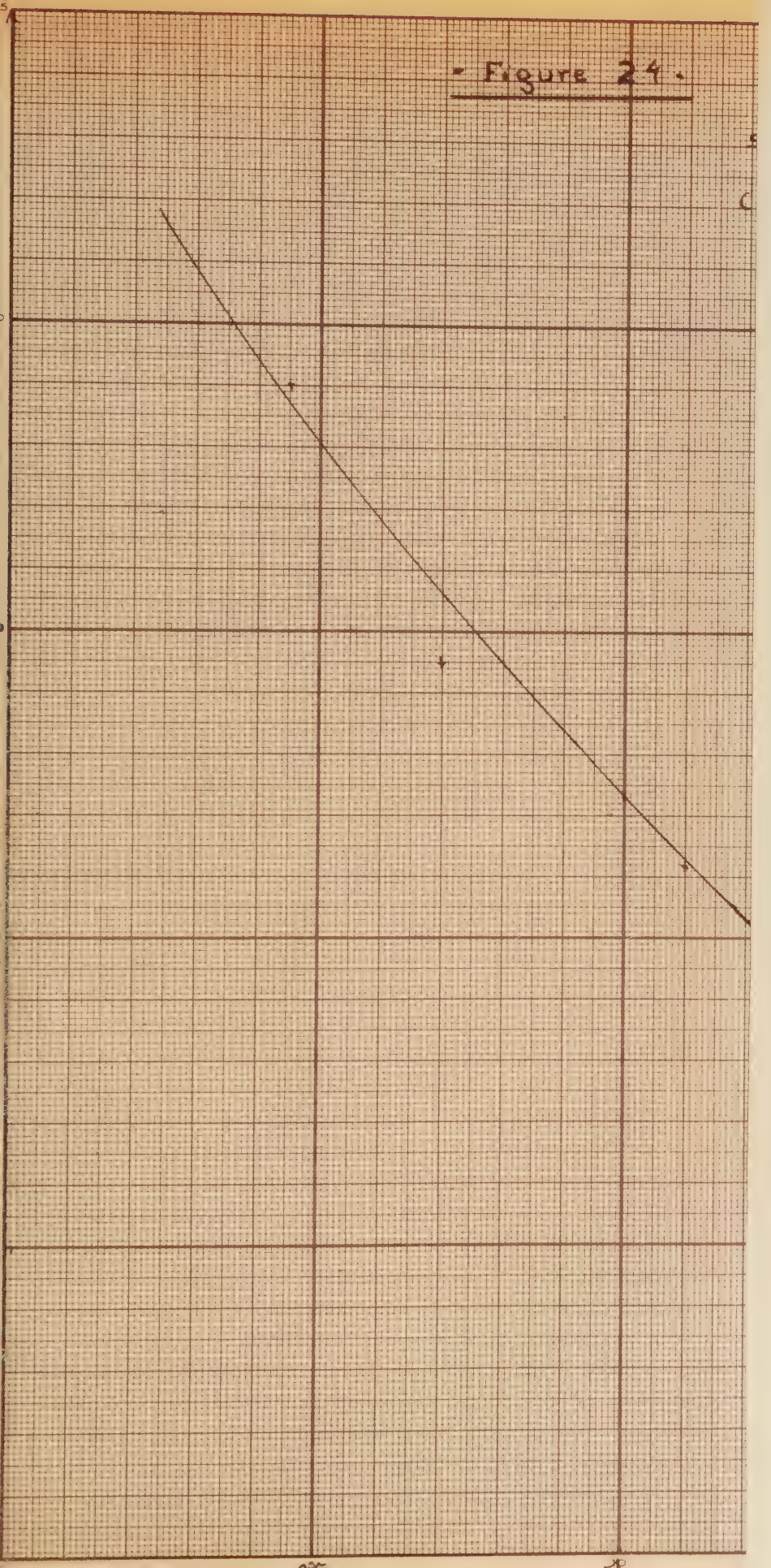


Figure 24.

Distribution des produits obtenus.

Nous donnons ci-après (cf. Tableau II p. 153 - 154) le bilan matière de quelques essais effectués : nous en avons choisi deux dans chaque série d'essais.

Ces bilans sont établis de la façon suivante : les quantités de produits obtenus sont rapportées à une mole de xylénol 1-3-5 détruit : elles sont exprimées en moles pour les liquides et les solides, en litres pour les quantités de gaz et en grammes pour les résidus (brai et coke).

Nous verrons, dans la quatrième partie de ce travail, comment nous avons interprêté les résultats obtenus pour la pyrolyse du xylénol 1-3-5.

- Tableau II -

° de l'Essai	A_5	A_8	B_4	B_7	C_4	C_8	D_5	D_7	E_4	E_6	F_3	F_4
mpérature °C	799	799	790	790	775	775	769	769	754	754	702	702
esse spaciale S	3,767	1,510	4,010	2,052	1,795	0,978	1,501	1,205	1,105	0,674	0,708	0,45
ction molaire ρ xylénol disparu	0,195	0,430	0,145	0,275	0,154	0,323	0,196	0,278	0,164	0,267	0,058	0,07
des solides obte- en moles/mol.xy- 1-3-5 disparu)												
H_2O	0,037	0,030	0,038	0,027	0,030	0,040	0,040	0,038	0,050	0,041	0,030	0,02
enzène	0,061	0,056	0,060	0,049	0,060	0,060	0,058	0,056	0,040	0,045	0,050	0,04
oluène	0,181	0,171	0,170	0,160	0,150	0,180	0,178	0,170	0,180	0,170	0,160	0,19
-xylène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-xylène	0,080	0,072	0,070	0,065	0,070	0,065	0,070	0,060	0,070	0,070	0,055	0,07
-xylène	0,043	0,040	0,040	0,038	0,040	0,036	0,042	0,035	0,045	0,040	0,040	0,05

énol	0,028	0,031	0,030	0,035	0,029	0,030	0,028	0,030	0,020	0,015	0,010	0,010
-crésol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-crésol	0,11	0,12	0,12	0,13	0,12	0,14	0,135	0,128	0,150	0,170	0,180	0,190
-crésol	0,039	0,043	0,045	0,040	0,050	0,042	0,045	0,040	0,060	0,055	0,060	0,058
me gazeux recueil- en litres 0°C Hg)(par mol.xylé- 1-3-5 détruit)	38,0	51,2	36,0	41,7	39,6	42,3	38,8	41,3	40,2	35,5	37,8	39,1
CO dans gaz	13	11	10	15	14	10	13	13	12	11	13	12
CO_2 "	2	4	2	3	1	3	1	2	1	1	2	1
H_2 "	26	30	26	28	30	27	25	28	32	35	30	33
CH_4 "	57	51	62	53	55	60	61	57	55	53	55	54
C_2H_4 "	2	4	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
xu (en g/mol. mol 1-3-5 détruit)	25	22	26	25	26	25	26	27	26	28	22	23
(en g/mol.xylé- 1-3-5 détruit)	23	19	23	22,5	22	23	24	24	24	25	11	12
e (en g./mol. énol 1-3-5 ruit)	2	13	3	2,5	4	2	2	3	2	3	11	11

2°) Déméthylation du xylénol 1-3-5 en présence de benzène.

La réaction de transfert des groupements méthyles dans le système benzène-xylénol 1-3-5 est-elle possible en l'absence de catalyseurs ? Pour répondre à cette question nous avons pyrolysé une série de quatre mélanges contenant :

a) 1 mole xylénol 1-3-5

b) (0,75 mole de xylénol 1-3-5
(0,25 mole de benzène pur

c) (0,50 mole de xylénol 1-3-5
(0,50 mole de benzène pur

d) (0,25 mole de xylénol 1-3-5
(0,75 mole de benzène pur

Nous avons réalisé une série d'essais à vitesse spaciale S et à température T égales. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau III (cf. p. 156).

Ce tableau montre que le benzène se comporte comme une atmosphère inerte et que la réaction de transfert des groupements méthyles ne se produit pas dans ces conditions. Nous verrons, plus loin, comment interprêter ces résultats pour l'étude du mécanisme réactionnel des réactions de déméthylation.

- Tableau III -

- Pyrolyse du xylénol 1-3-5 en présence de benzène -

Essai	T-B - 1 a	T-B - 2 b	T-B - 3 c	T-B - 4 d
position du mélange ctionnel	xylénol pur	0,75 mole xylénol 0,25 mole C_6H_6	0,50 mole xylénol 0,50 mole C_6H_6	0,25 mole xylénol 0,75 mole C_6H_6
pérature	754°C	754°C	754°C	754°C
esse spaciale l/vol réacteur/sec)	1,210	1,210	1,210	1,210
ction molaire ρ de énol transformé	0,143	0,138	0,145	0,142
ure gazeux (0°C-760 mm Hg) eilli par mole xylénol uit	39,8 l.	40,7 l.	41,3 l.	40,2 l.
rène excédentaire recueilli mole/mole xylénol détruit	0,058	0,062	0,065	0,070
du (brai + coke) en le xylénol détruit	24	24	26	25
formée en mole/mole xylénol détruit	0,030	0,028	0,030	0,026

3°) Déméthylation du xylénol 1-3-5 en présence de vapeur d'eau

Nous avons déjà vu, au cours de l'étude thermodynamique de la déméthylation, que l'eau pouvait réagir sur les groupements méthyles des xylénols suivant :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + 1/3\ H_2O \longrightarrow 1/3\ CO + 2/3\ CH_4 + C_6\ H_4\ CH_3\ OH$$

ou suivant :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + 1/2\ H_2O \longrightarrow 1/4\ CO_2 + 3/4\ CH_4 + C_6\ H_4\ CH_3\ OH$$

Pour vérifier si cette réaction est possible dans les mêmes conditions que la pyrolyse nous avons effectué une série de quatre essais sur les mélanges suivants :

a) T. H_2O. 1 - xylénol 1-3-5 pur

b) T. H_2O. 2 (0,75 mole xylénol 1-3-5
(0,25 mole H_2O

c) T. H_2O. 3 (0,20 mole xylénol 1-3-5
(0,80 mole H_2O

d) T.H_2O. 4 (0,05 mole xylénol 1-3-5
(0,95 mole H_2O

La vitesse spaciale S et la température sont constantes de façon à nous retrouver dans les mêmes conditions et pouvoir comparer les divers rendements.

Le tableau IV (p. 158) résume ces quatre essais

- Tableau IV -

- Pyrolyse du xylénol 1-3-5 en présence d'eau -

Essai	T.H_2O - 1 a	T.H_2O - 2 b	T.H_2O - 3 c	T.H_2O - 4 d
mposition	Xylénol 1-3-5	0,75 mole xylénol 0,25 mole H_2O	0,20 mole xylénol 0,80 mole H_2O	0,05 mole xylénol 0,95 mole H_2O
mpérature	790°C	790°C	790°C	790°C
tesse spaciale S ol/vol cellule/sec)	2,520	2,520	2,520	2,520
ux molaire ρ de xylénol truit	0,218	0,215	0,221	0,230
lume gazeux dégagé par mole lénol détruit litres 0°C 760 mm Hg)	40,8	56,3	63,4	64,7
eur gaz en CO	15	22	24	23,5
eur gaz en CO_2	2	2,6	3	2,5
eur gaz en H_2	28	41	46	45
ai formé (en g/mole lénol détruit)	23	13	5	4
ke formé (en g/mole lénol détruit)	2,5	2	1	0,5

4°) Déméthylation du xylénol 1-3-5 en présence d'iodure de méthyle

Pour vérifier certaines hypothèses relatives au mécanisme de la pyrolyse du xylénol 1-3-5, nous avons essayé de catalyser la réaction par l'iodure de méthyle.

Pour cela nous avons effectué une série de deux essais sur les produits suivants :

a) T. I CH_3 - 1	xylénol 1-3-5 pur	
b) T. I CH_3 - 2	xylénol 1-3-5 -	0,995 mole
	I CH_3	0,005 mole

La vitesse spaciale S et la température T ont été maintenues constantes pour ces deux essais. Les résultats sont donnés dans le tableau V (p. 160).

A partir de ces résultats, nous allons maintenant déduire les grandeurs cinétiques essentielles : énergie d'activation E et facteur de fréquence A. Nous déduirons aussi, de la distribution des produits, un mécanisme réactionnel nous permettant d'expliquer les phénomènes au cours de nos différents essais.

- Tableau V -

Essai	$T.ICH_3$-1	$T.ICH_3$-2
Composition	Xylénol 1-3-5	0,995 mole xylénol 0,005 mole ICH_3
Température	790°C	790°C
Vitesse spaciale S (vol/vol cellule/sec)	2,520	2,520
Taux molaire ρ de xylénol détruit	0,218	0,226
Volume gazeux formé par mole xylénol détruit (en litres 0°C 760 mm Hg)	40,8	39,6
Teneur gaz en CO	15	12
Teneur gaz en CO_2	2	1,6
Teneur gaz en H_2	28	27
Brai formé (en g/mole xylénol détruit)	23	29
Coke formé (en g/mole xylénol détruit)	2,5	3,1

IVème P A R T I E

- Interprétation des Résultats -

- Mécanisme de la pyrolyse du xylénol 1-3-5 -

- Chapitre Ier -

- Détermination de l'ordre et de l'énergie d'activation de la réaction de pyrolyse du xylénol 1-3-5 -

Nous déterminerons l'ordre n et l'énergie d'activation E de la réaction de pyrolyse du xylénol 1-3-5 au moyen de la méthode que nous avons mise au point pour l'étude des réactions se produisant dans un fluide en mouvement (cf. III° partie, Chap. I°).

Rappelons que n et E se déterminent graphiquement par construction de la droite d'équation :

$$-(n-1)\frac{\log \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{2{,}303\ RT_0} = \frac{\log \sigma}{\tau - 1}$$

et que le facteur de fréquence A_n se calcule ensuite au moyen des valeurs trouvées pour n et E.

Détermination de l'ordre n et de l'énergie d'activation E.

Afin de déceler les variations possibles de ces deux grandeurs au cours de l'avancement de la réaction, nous avons déterminé n et E pour cinq valeurs de ρ :

$\rho = 0{,}08$
$\rho = 0{,}14$
$\rho = 0{,}27$
$\rho = 0{,}36$
$\rho = 0{,}43$

A partir des courbes représentant, à température constante, la variation du rendement en fonction de la vitesse spaciale, nous avons calculé les couples de valeurs T et S correspondant aux diverses valeurs de ρ choisies. Pour obtenir une meilleure précision dans nos calculs, ces courbes ont été tracées à une grande échelle.

Nous avons résumé nos calculs, pour la construction de la droite d'équation :

$$-(n-1)\frac{\log \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{2{,}303\ RT_o} = \frac{\log \sigma}{\tau - 1}$$

en cinq tableaux.

Dans tous nos calculs les conditions à l'origine T_o et S_o sont celles calculées pour T = 799°C. Ce choix, qui rappelons-le est libre (cf. III° Partie - chap. 1er), nous permet d'avoir des valeurs de τ et de σ supérieures ou égales à 1, donc d'éviter la manipulation de logarithmes négatifs.

<u>Groupe I : $1 - f = 0{,}08$</u>

T°C	T°K	τ	S	σ	$X = \frac{\log \tau}{\tau - 1}$	$\frac{\log \sigma}{\tau - 1}$
702	975	1,0995	0,3550	24,23	0,414	14,00
754	1027	1,0438	1,835	4,661	0,425	15,2
775	1048	1,0229	3,93	2,185	0,429	14,8
790	1063	1,00846	6,43	1,329	0,434	14,6
799	1072	1	8,55	1	-	-

La droite d'équation $-(n-1)\frac{\log \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{2{,}303\ RT_o} = \frac{\log \sigma}{\tau - 1}$ est représentée pour le groupe I sur la figure I (p. 164). Nous voyons que $(n - 1) = 0$ et que $\frac{E}{2{,}303\ RT_o} \# 14{,}70$.

Nous en déduirons donc :

$$\boxed{\begin{array}{l} n = 1 \\ E = 71{,}8 \text{ K. cal.} \end{array}}$$

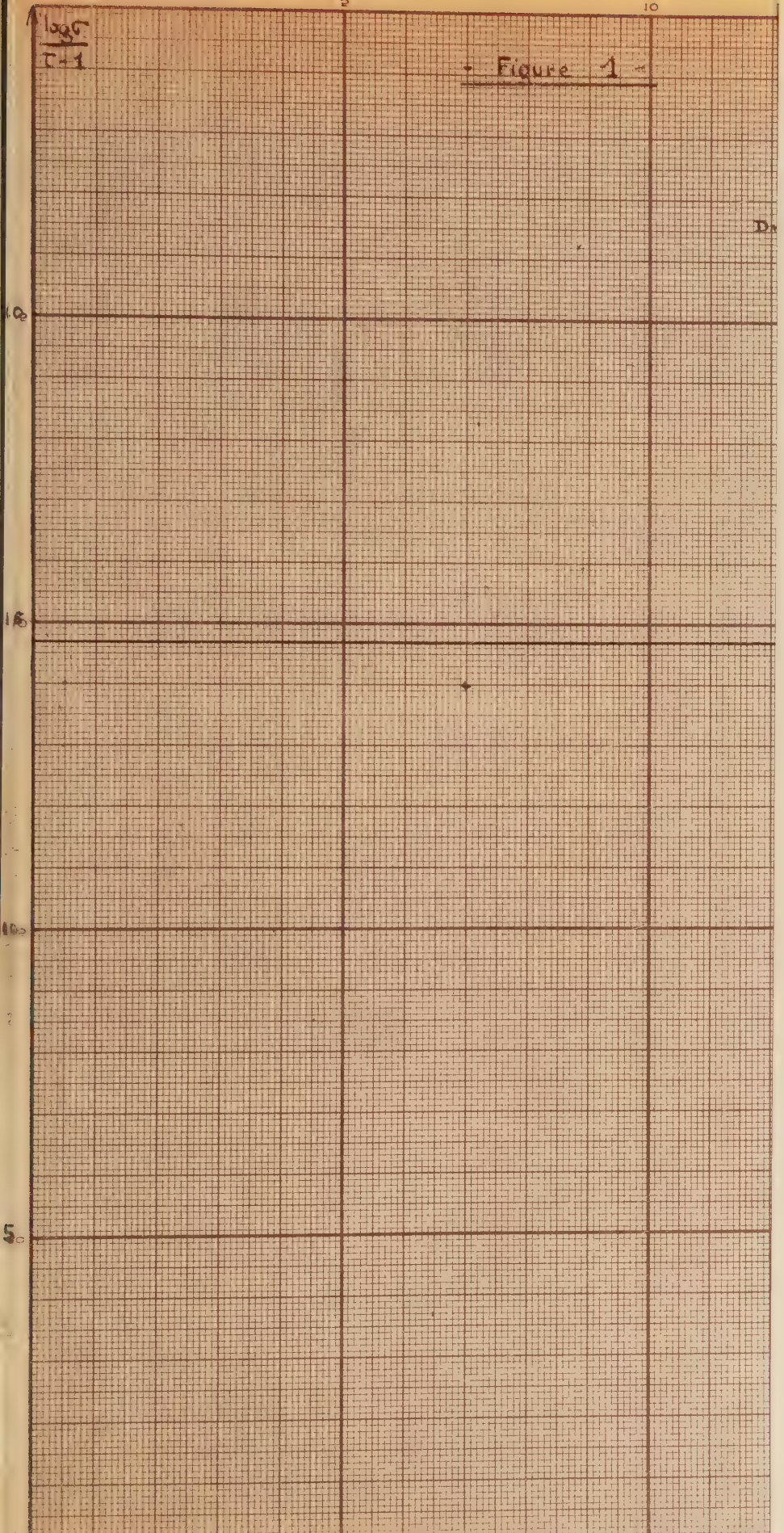
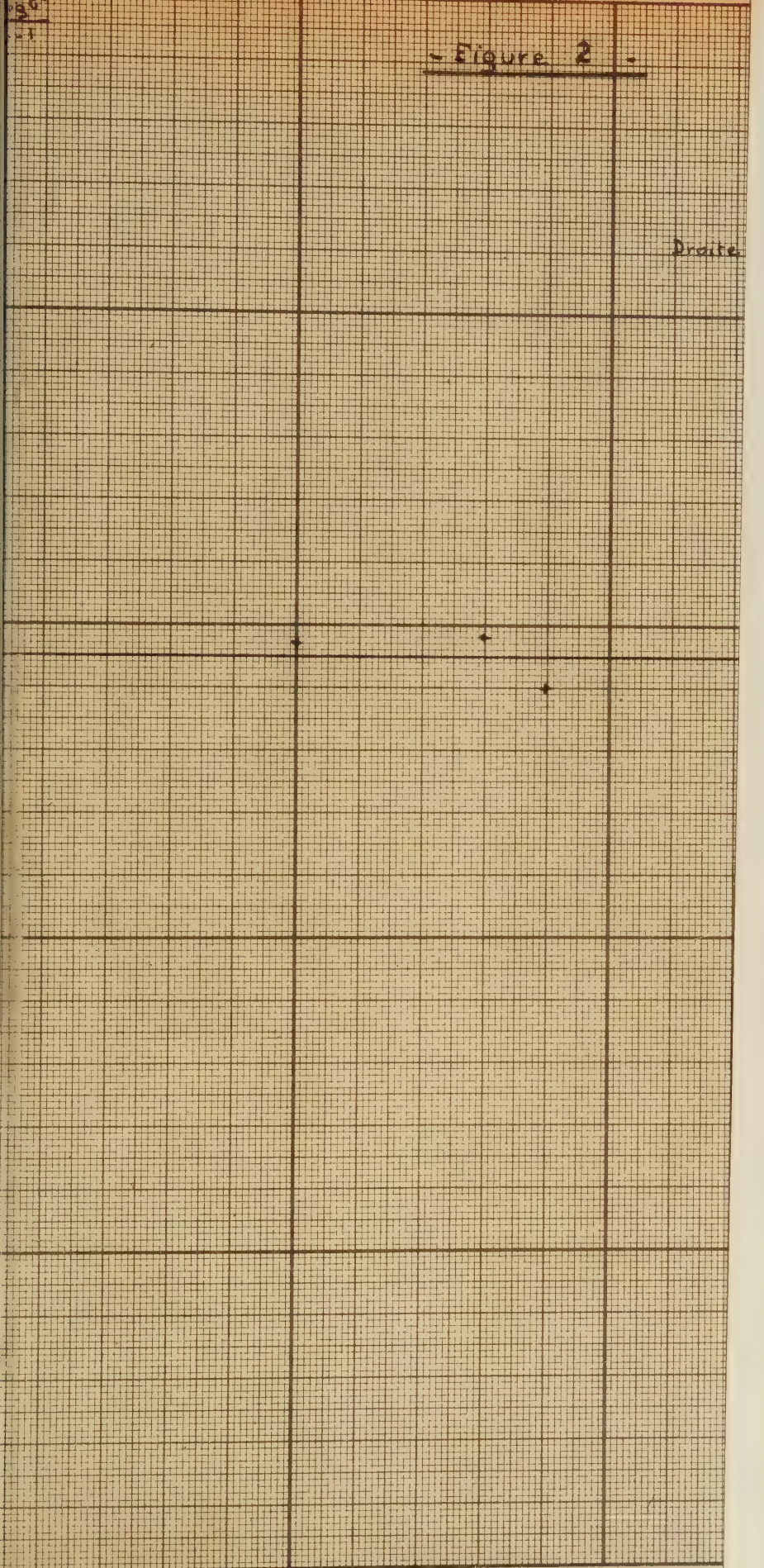


Figure 1
$\frac{\log \sigma}{\tau - 1}$
2
10
20
15
10
5

- Figure 2 -



Groupe III : 1 - f - 0,27.

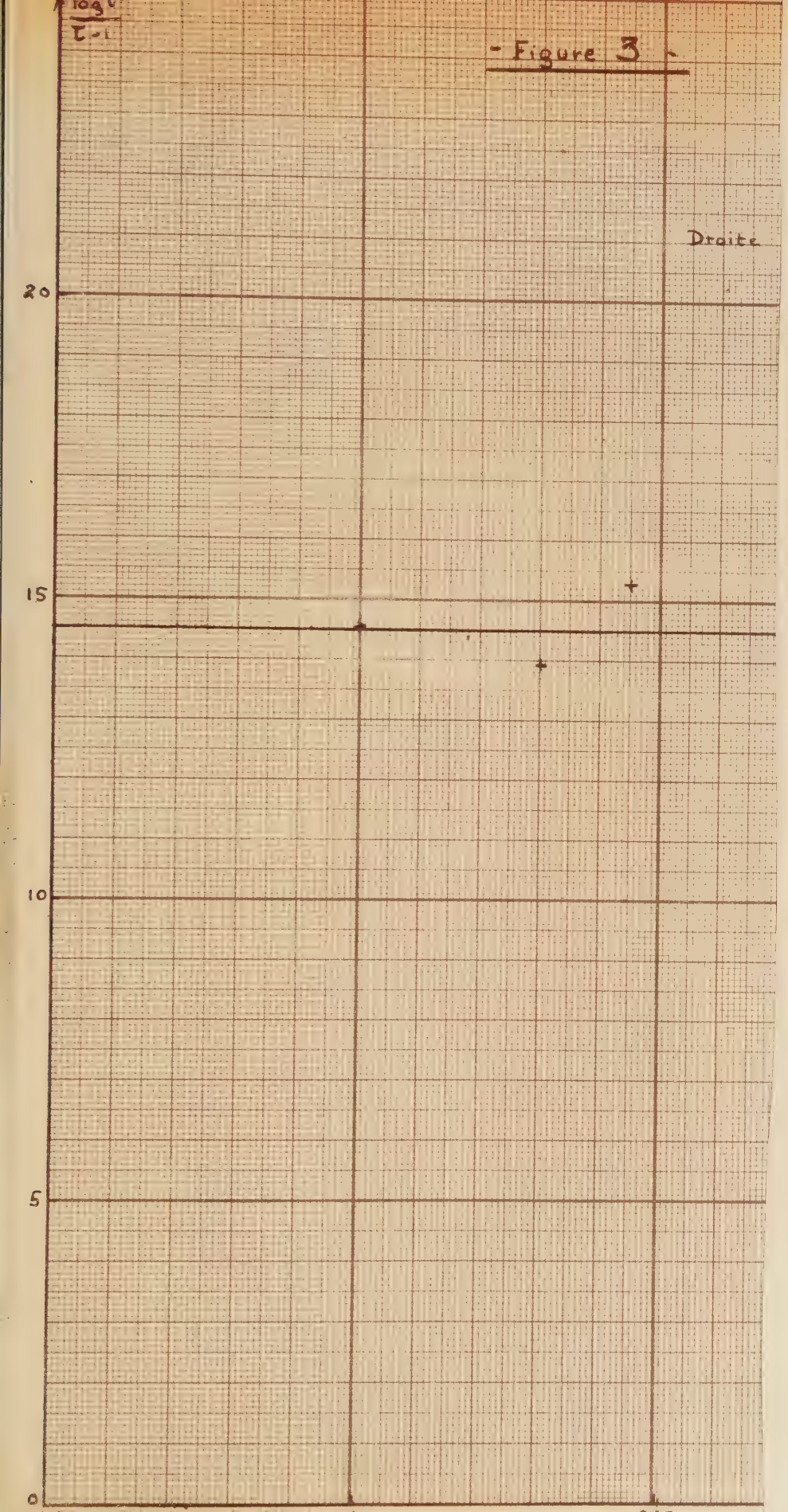
T°C	T°K	τ	S	σ	$X = \frac{\log \tau}{\tau - 1}$	$\frac{\log \sigma}{\tau - 1}$
754	1027	1,0438	0,648	4,313	0,425	14,50
769	1042	1,0288	1,032	2,532	0,428	13,95
775	1048	1,0229	1,168	2,234	0,429	15,25
790	1063	1,00846	1,977	1,321	0,434	14,30
799	1072	1	2,610	1	-	-

La droite $$-(n - 1) \frac{\log \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{2,303\ RT_0} = \frac{\log \sigma}{\tau - 1}$$

est représentée, pour ce groupe, sur la figure III (p. 168).

Nous en déduisons les résultats :

$$\boxed{\begin{array}{l} n = 1 \\ E = 71,0 \text{ k.cal.} \end{array}}$$


- Figure 3 -
Droite
20
15
10
5
0

Groupe IV : 1 - f = 0,36.

T°C	T°K	τ	S	σ	$X = \frac{\log \tau}{\tau - 1}$	$\frac{\log \sigma}{\tau - 1}$
754	1027	1,0438	0,4238	4,411	0,425	14,7
769	1042	1,0288	0,6756	2,758	0,428	15,3
775	1048	1,0229	0,8530	2,183	0,429	14,8
790	1063	1,00846	1,386	1,345	0,434	15,2
799	1072	1	1,862	1	-	-

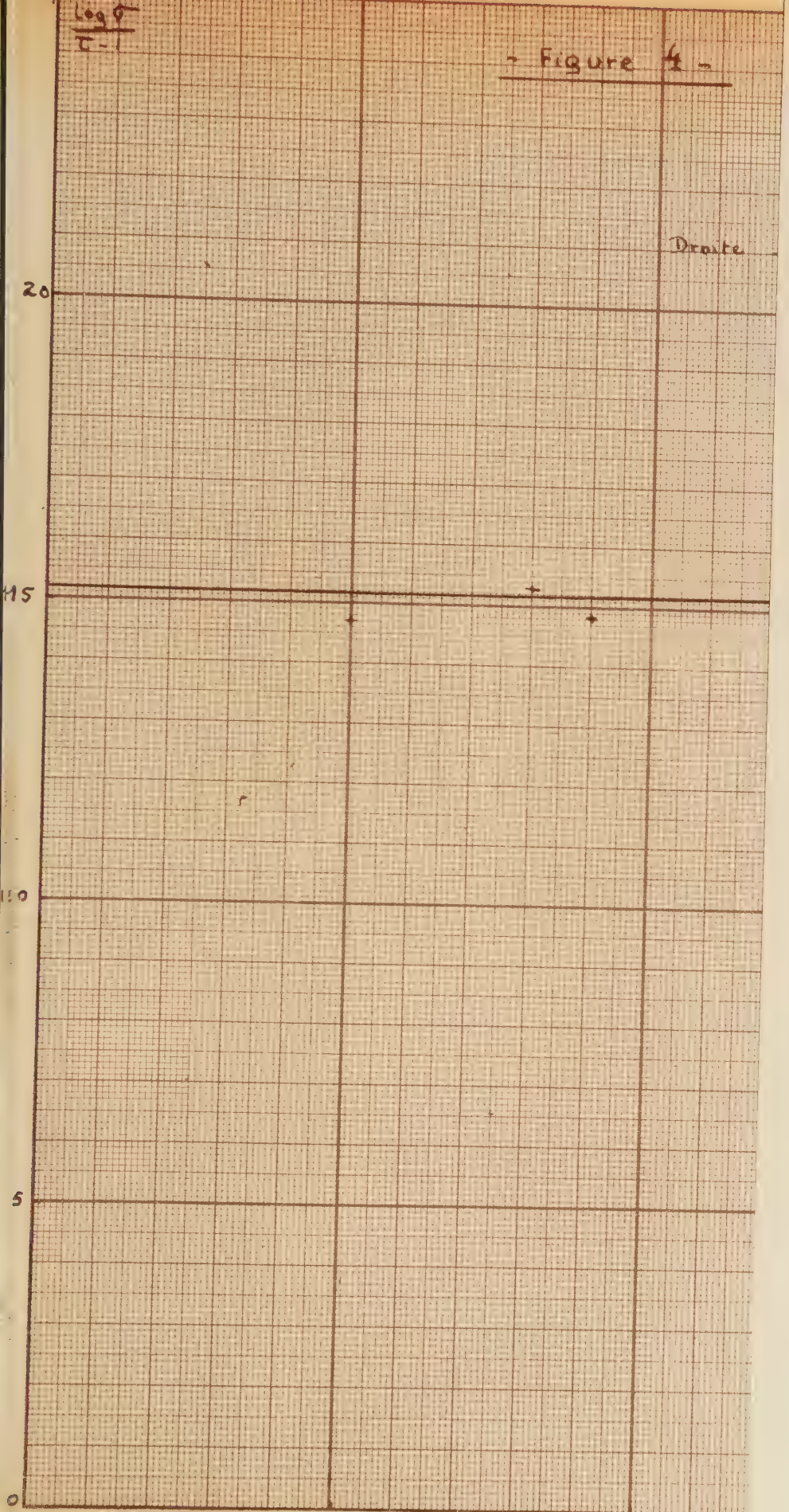
La droite

$$-(n-1)\frac{\log \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{2,303\ RT_o} = \frac{\log \sigma}{\tau - 1}$$

est représentée figure IV (p. 170).

Nous en avons déduit les résultats :

$$n = 1$$
$$E = 74,2$$


Log σ / τ
- Figure 4 -
Droite
20
15
10
5
0

Groupe V : 1 - f = 0,43

T°C	T°K	τ	S	σ	$x = \frac{\log \tau}{\tau - 1}$	$\frac{\log \sigma}{\tau - 1}$
754	1027	1,0438	0,3253	4,678	0,425	15,3
769	1042	1,0288	0,5708	2,643	0,428	14,6
775	1048	1,0229	0,6910	2,183	0,429	14,8
790	1063	1,00846	1,006	1,500	0,434	15,0
799	1072	1	1,510	1		

La figure V (p. 172) représente la droite

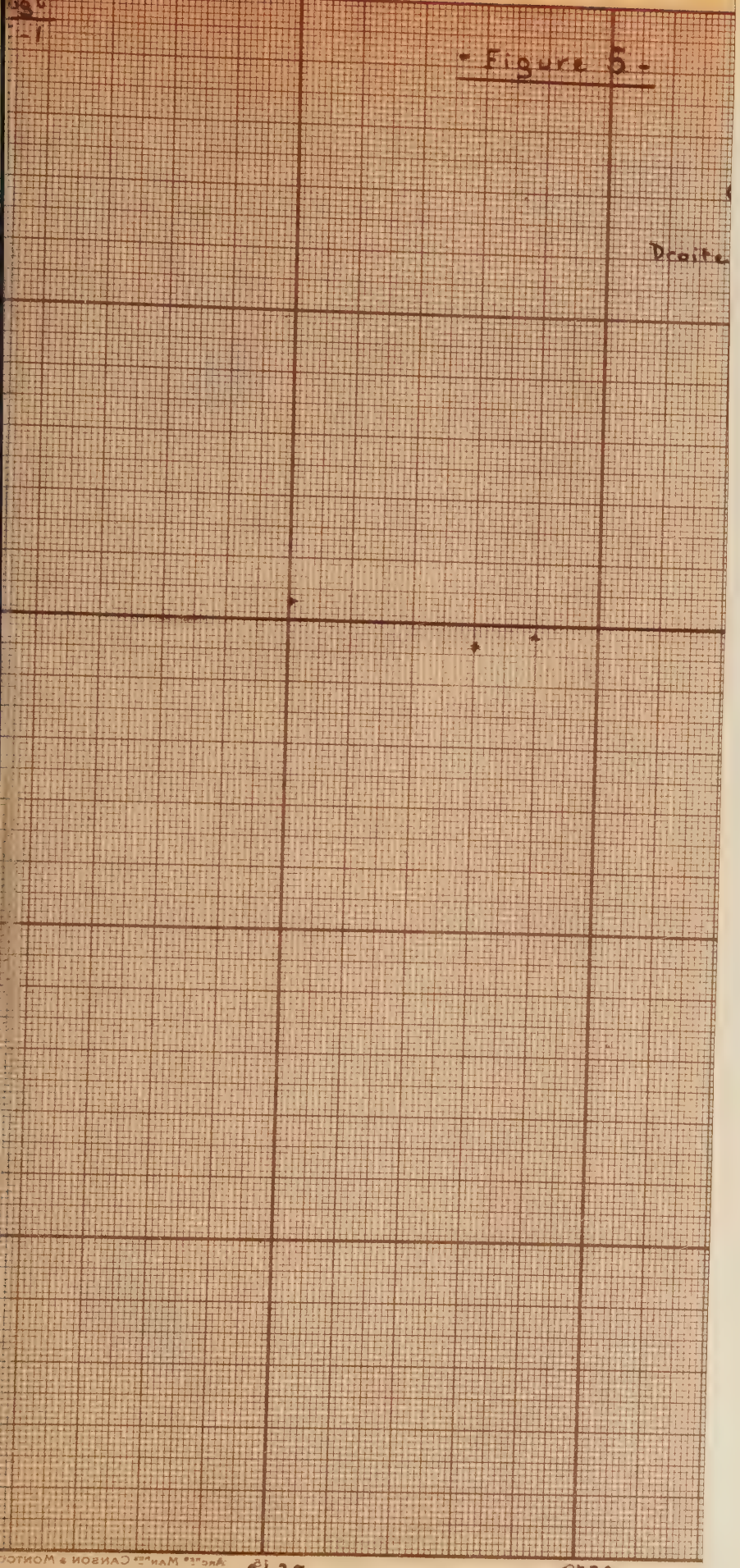
$$- (n - 1) \frac{\log \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{2,303\ RT_o} = \frac{\log \sigma}{\tau - 1}$$

pour le groupe V.

Nous en déduisons ;

$$\boxed{\begin{array}{l} n = 1 \\ E = 73,2 \text{ k. cal.} \end{array}}$$

- Figure 5 -



Nous pouvons donc conclure que la réaction de pyrolyse du xylénol 1-3-5 est une réaction du premier ordre dans tout l'intervalle étudié.

La valeur moyenne de l'énergie d'activation, calculée à partir des valeurs trouvées pour chacun des groupes est

$$E = 72,2 \text{ k. cal.}$$

Détermination de A_n

Nous savons que la constante de vitesse k est

$$k = A_n . e^{-E/RT}$$

A_n étant généralement appelé facteur de fréquence et a les mêmes dimensions que k.

La réaction de pyrolyse étant du premier ordre l'équation

$$\ln \left[K/A_n (M_o c_o)^{n-1}\right] - (n-1) \ln v + \ln S = - \frac{E}{RT}$$

se réduit à :

$$\ln \left[K/A_n\right] = - \left[(E/RT) + \ln S\right]$$

équation qui nous permet de calculer le rapport K/A_n.

Calculons K maintenant.

L'équation générale :

$$S \frac{d f}{d \xi} = - k_n \left(\frac{M_o c_o}{v}\right)^{n-1} \left[\frac{f}{1 + \nu M_o c_o (1-f)}\right]^n$$

s'écrit pour une réaction du premier ordre où nous posons

$$\beta = \nu M_o c_o$$

$$S \frac{d f}{d \xi} = - k_n \left[\frac{f}{1 + \beta (1 - f)}\right] = - \frac{\gamma f}{1 + \beta (1 - f)}$$

Cette équation s'intègre facilement en :

$$-\frac{\Upsilon}{S} = (1 + \beta) \text{ Inf} - \beta f + \text{Cste.}$$

Si $f = 1$ $S = \infty$ la constante doit donc être égale à β ; d'où

$$-\frac{\Upsilon}{S} = (1 + \beta) \text{ Inf} + \beta (1 - f)$$

Or $\frac{\Upsilon}{S}$ est égal à K et nous pouvons donc calculer A_n au moyen des deux équations établies.

Nous avons trouvé expérimentalement que β est sensiblement égal à 2. Si donc nous calculons A_n dans le cas de l'essai A_8 par exemple :

A_8 :

T°K	=	1072
S	=	1,510
f	=	0,57
E	=	72,2 k. cal.
n	=	1

Nous en déduisons que :

$$\boxed{A_n = 7{,}9 \cdot 10^{14}}$$

La constante de vitesse k s'exprimera donc en fonction de la température par la relation :

$$k = 7{,}9 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{72.200}{RT}}$$

ou encore si on préfère utiliser les logarithmes.

$$\log k = 14{,}9 - \frac{72.200}{2{,}303.R.T.}$$

- Chapitre II -

- Mécanisme réactionnel de la pyrolyse du xylénol 1-3-5 -

Nous venons d'établir que la réaction de pyrolyse du xylénol 1-3-5 est une réaction homogène du premier ordre, dont l'énergie d'activation apparente est voisine de 72,2 k. calories.

Nous allons maintenant examiner la distribution des produits issus de la pyrolyse afin d'en tirer des indications supplémentaires pour l'établissement du mécanisme réactionnel.

Distribution des produits obtenus.

Le tableau II (p. 153-154) nous montre la diversité des produits obtenus par pyrolyse du xylénol 1-3-5.

Il se forme, par pyrolyse, des phénols (phénol-crésols), des hydrocarbures aromatiques (benzène - toluène - xylènes), de l'eau, du méthane, un peu d'éthylène, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et un peu de gaz carbonique.

Malgré la simplicité de l'ordre trouvé, nous sommes donc obligés de conclure à la complexité de la réaction étudiée. Pour expliquer la présence de xylènes nous devons admettre qu'à côté de tout processus de déméthylation existe une réaction parasite de deshydroxylation pouvant agir aussi bien sur une molécule intacte que sur une molécule déjà mono ou didéméthylée (crésols ou phénol). C'est, à notre avis, la seule explication valable de l'existence simultanée des hydrocarbures aromatiques obtenus (benzène - toluène - xylènes).

La présence d'eau (l'appareil étant purgé à l'azote pur la quantité d'eau obtenue par combustion à l'intérieur de la cellule de pyrolyse est négligeable par rapport aux quantités obtenues) s'explique alors très aisément par la réaction de deshydroxylation. Cette réaction est d'ailleurs favorisée par la forte teneur des gaz en hydrogène (30 % environ).

La présence de CO et de CO_2 est normale; elle est due à l'action de la vapeur d'eau sur le dépôt de coke qui, rappelons-le, est porté à une température voisine de 800°C. Les soins apportés à la réalisation d'une expérience (purge de tout l'appareil à l'azote, fraiche distillation des produits utilisés qui ne sont souillés ni d'humidité, ni de produits d'oxydation) nous interdisent toute autre hypothèse.

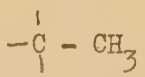
Nous allons donc examiner séparément les deux grandes réactions se produisant dans notre cellule de pyrolyse.

Réaction de déméthylation

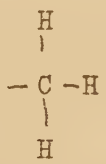
Le mécanisme réactionnel envisagé doit nous permettre d'expliquer la formation d'hydrogène, de méthane, d'éthylène, de phénol, des méta-para-crésols et de plus être en accord avec les résultats obtenus lors de notre étude cinétique.

Le noyau benzénique est très stable et dans le cas de la déméthylation les seules liaisons susceptibles d'être rompues dans nos expériences, sont :

- la liaison noyau aromatique - groupement méthyle



- les liaisons carbone-hydrogène dans le groupement méthyle



- les liaisons carbone-hydrogène du noyau relativement trop stables pour pouvoir jouer un rôle appréciable.

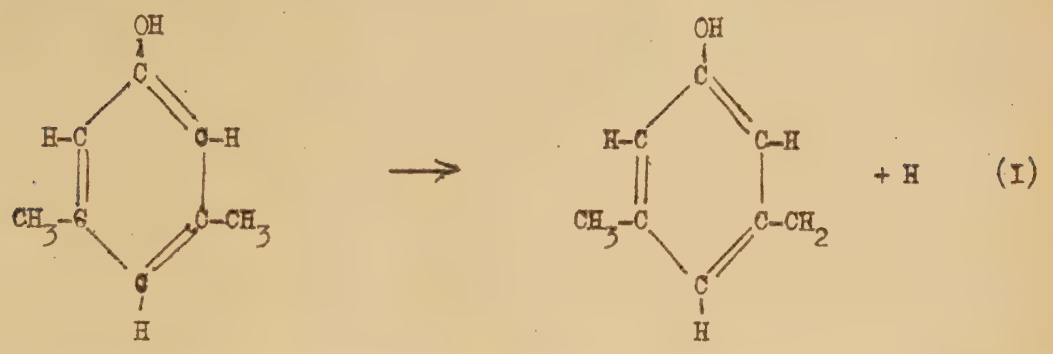
(Nous étudierons, par la suite le cas du groupement oxydrile (OH).

Dans le cas du toluène et des xylènes, SWARC (1) suggère comme premier stade de la réaction de pyrolyse, la rupture de la liaison C-H :

$$C_6H_5 - CH_3 \longrightarrow C_6H_5 - CH_2 + H$$

Nous examinerons donc ce cas en premier.

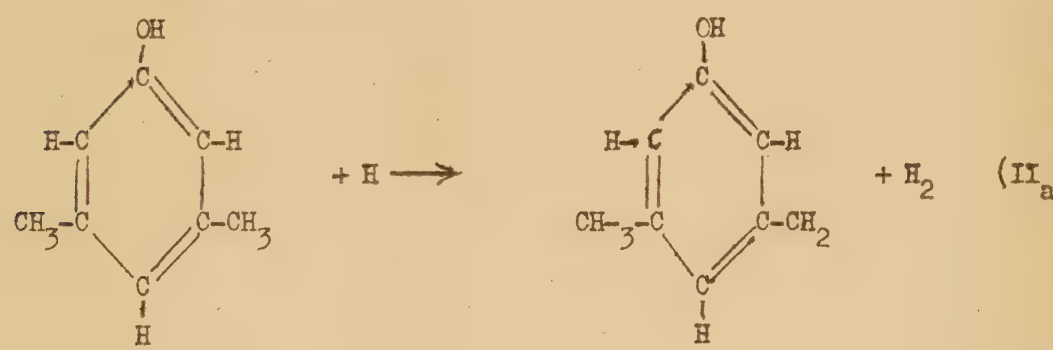
Le premier stade serait donc :



C'est une dissociation homopolaire donnant un atome d'hydrogène et un radical hydroxy -méthyl-benzyle.

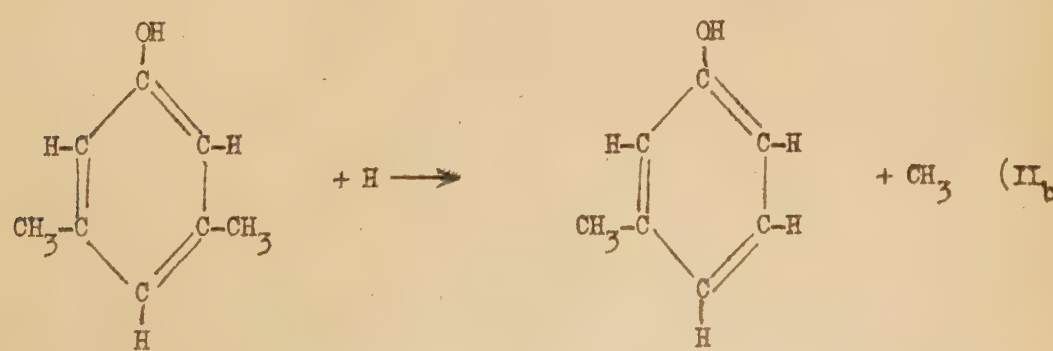
L'atome d'hydrogène libéré réagira dans un deuxième stade sur une molécule de xylénol de deux façons différentes :

- formation d'hydrogène

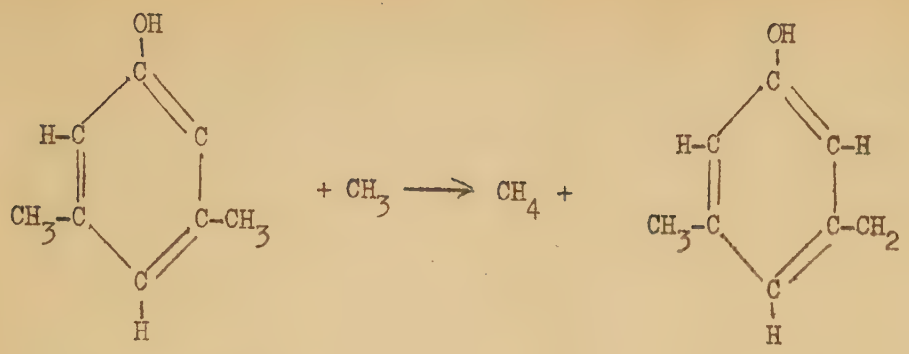


- formation de crésol de deux façons différentes

a) éjection d'un radical méthyle :

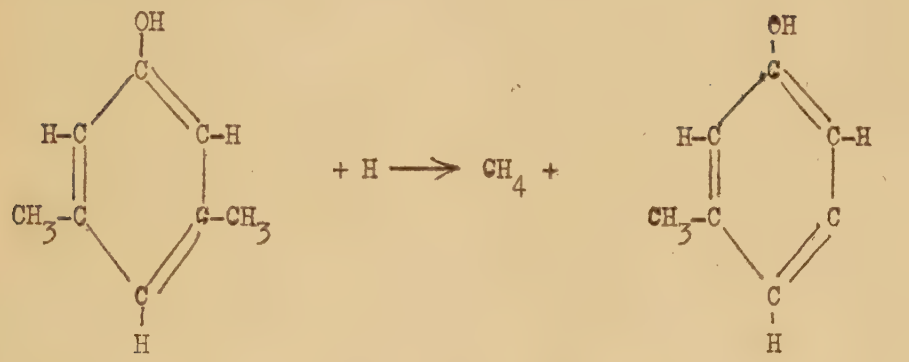


Le radical méthyle libéré est très instable et très réactif. Comme sa concentration est faible il a surtout tendance à capter un atome d'hydrogène sur une molécule voisine en donnant du méthane, d'après l'équation suivante :



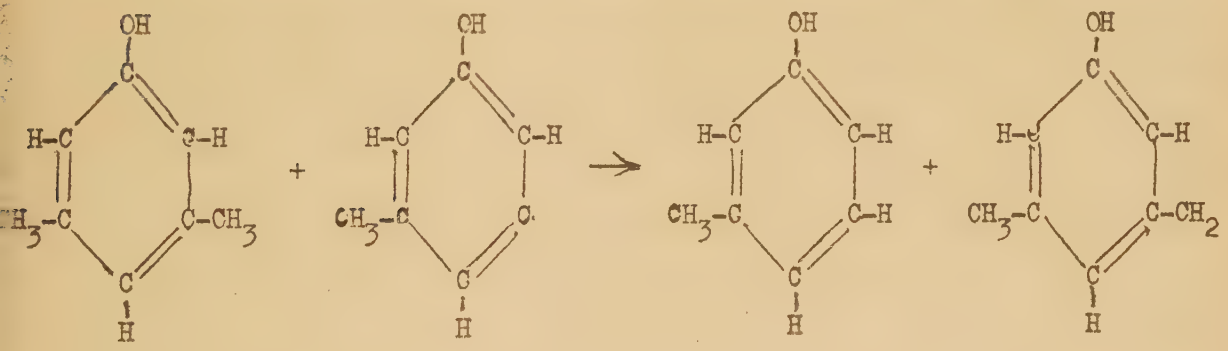
(II_{b2})

b) formation directe de méthane



(II_{c1})

le radical méthyl-hydroxy-phényle réagirait à son tour sur une autre molécule:



(II_{c2})

Les radicaux hydroxy-méthyl-benzyle produits se dimériseraient ou se crackeraient en produits plus légers pouvant compliquer le processus. SZWARC (1), HEIN et MESEE (3) ont imaginé un processus analogue pour la pyrolyse du toluène.

A notre avis, les réactions II_{b1} et II_{b2} sont plus plausibles que les réactions II_{c1} et II_{c2}. En effet la réaction II_{c2} fait agir un radical très lourd et volumineux sur une molécule de xylénol, alors que les réactions II_{b1} et II_{b2} ne font intervenir que des individus très légers : H et CH_3.

La réaction II_{b1} peut s'expliquer aisément si on imagine qu'elle peut se faire en deux étapes :

- α) association d'un atome d'hydrogène à une molécule de xylénol (sur le radical méthyle).

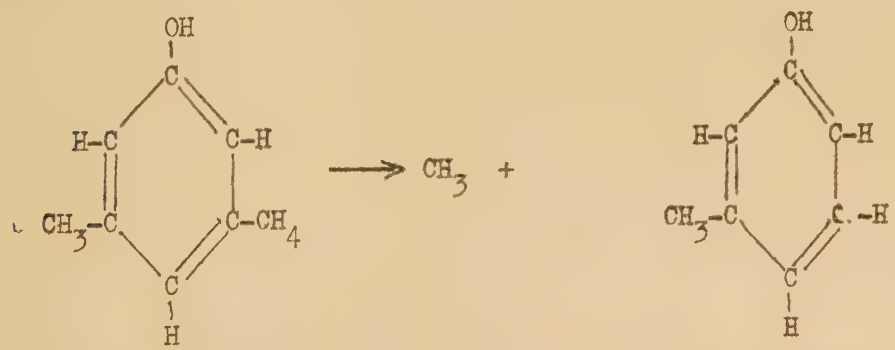
$(II_{b1\alpha})$

Cette réaction est possible si l'on songe à l'étude faite par GORIN, KAUZMANN, WALTER et EYRING (2) sur l'action de l'atome d'hydrogène sur la molécule de méthane :

$$H + CH_4 \longrightarrow CH_5$$

Le complexe CH_5 est de 8 k. cal. plus stable que le système $H + CH_4$. De plus l'énergie d'activation nécessaire est la même que pour la formation de $CH_3 + H_2$ de telle sorte que CH_5 peut être considéré comme un intermédiaire stable qui peut se décomposer soit en $CH_4 + H$ soit en $CH_3 + H_2$.

- β) Dissociation du complexe formé en α) en un radical méthyle et une molécule de crésol :



Les produits finaux obtenus dans les réactions II_b ou II_c sont les mêmes et il est donc impossible, par voie chimique, de différencier les deux processus. Toutefois, étant donné le cas de l'action de l'atome d'hydrogène sur la molécule de méthane, nous pensons que la réaction de déméthylation proprement dite se fait suivant le schéma $II_{b1\alpha}$, $II_{b1\beta}$, II_{b2} précédemment exposé.

Les produits finaux de la réaction sont, d'après le mécanisme précédent

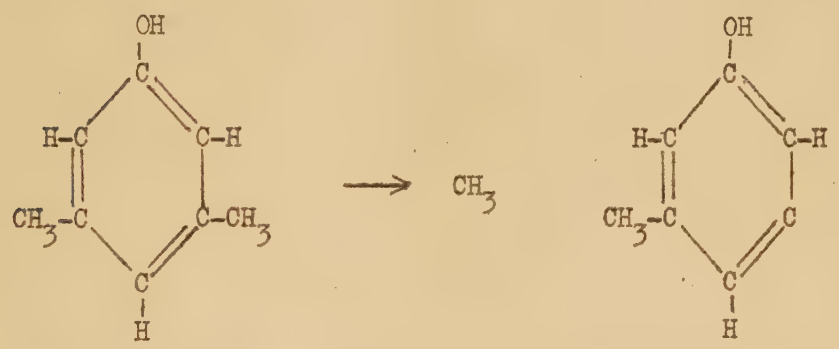
hydrogène
méthane
crésol
dihydroxy-diméthyl-dibenzyle.

Tous ces produits ont été retrouvés et dosés à la sortie de la cellule de pyrolyse, exception faite pour le dioxy-diméthyl-dibenzyle que nous n'avons que décelé par spectrographie infra-rouge.

Le mécanisme réactionnel proposé nous permet donc d'expliquer la pyrolyse du xylénol 1-3-5.

Examinons donc maintenant le cas où le premier stade de la réaction serait la rupture de la liaison noyau-groupement méthyle.

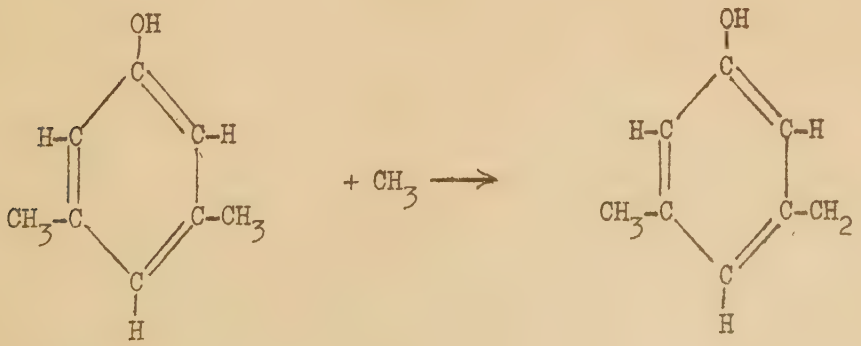
Cette rupture s'écrirait :



(A)

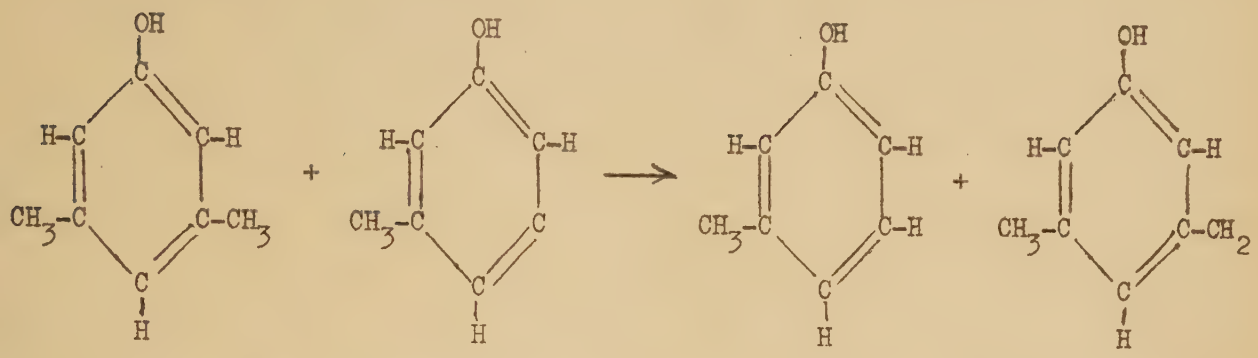
C'est une dissociation homopolaire donnant un radical méthyle très léger et un radical lourd hydroxy-méthyl-phényle.

Le radical méthyle réagit ensuite sur une nouvelle molécule de xylénol pour donner du méthane :



(B)

Le second radical issu de (A) réagit aussi sur une molécule de xylénol pour donner du crésol :



(C)

Les deux radicaux oxy-méthyl-benzyle issus de (B) et (C) se dimérisent.

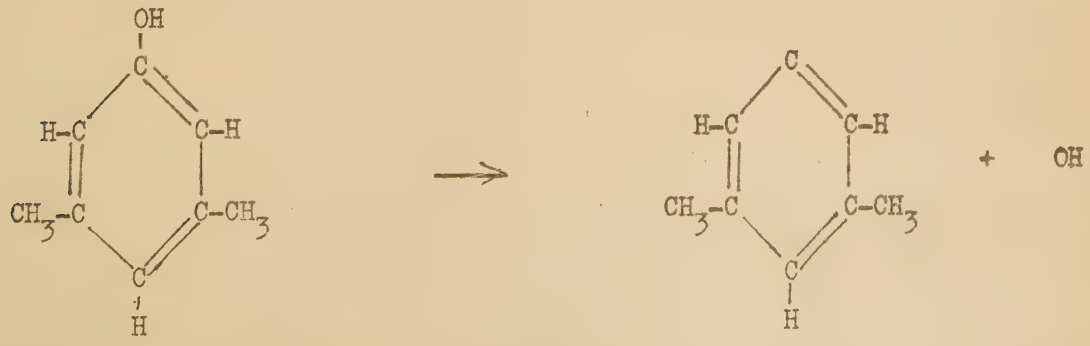
Ce mécanisme réactionnel, déjà proposé dans le cas de la pyrolyse du toluène (3) ne produit pas d'hydrogène et fait intervenir des réactions où entre en jeu un radical lourd qui a plutôt tendance à se dimériser ou à se dégrader. Dans le cas de la pyrolyse du toluène SZWARC (1) a vérifié qu'il y avait formation d'hydrogène même pour de faibles taux de décomposition (de 0,01 % à 1 %) donc que le mécanisme (A), (B), (C) ne pouvait se produire.

En résumé nous pouvons présenter le mécanisme (I), (II_a), ($II_{b1\alpha}$), ($II_{b1\beta}$), (II_{b2}) comme le plus probable et comme étant celui qui rend le mieux compte des produits observés.

Réaction de deshydroxylation.

La molécule de xylénol contient un groupement hydroxyle qui peut être attaqué donnant ainsi naissance aux hydrocarbures aromatiques observés à la sortie de la cellule de cracking. Il se forme ainsi du benzène, du toluène et un mélange de méta et para xylènes.

La première hypothèse serait d'envisager une rupture de la liaison noyau-groupement hydroxyle :



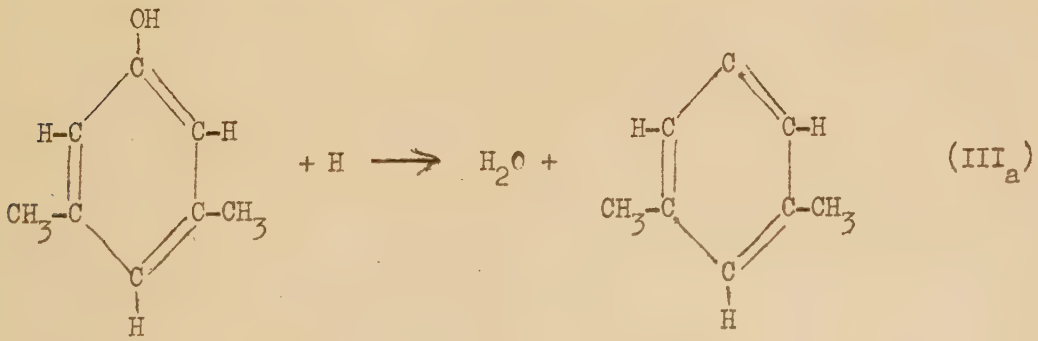
dissociation homopolaire donnant naissance à un radical hydroxyle et un radical diméthyl phényle. Or nous savons que le radical OH est très réactif. En particulier il donne naissance à du phénol lorsqu'il est mis en présence de benzène :

$$\begin{cases} C_6H_6 + OH \longrightarrow C_6H_5\cdot + H_2O \\ C_6H_5\cdot + OH \longrightarrow C_6H_5OH \end{cases}$$

La même réaction a lieu avec d'autres dérivés aromatiques simples et a été utilisée par STEIN et WEISS (4) pour détecter les radicaux OH en solution. Nous pouvons donc logiquement supposer que l'énergie d'activation nécessaire à un pareil processus est beaucoup plus élevée que celle nécessaire au premier stade de la réaction de déméthylation. Or la quantité d'hydrocarbures obtenus est trop importante pour provenir d'une réaction ayant une pareille énergie d'activation. Cette première hypothèse doit donc être rejetée.

La seconde hypothèse, qui à notre avis est la seule valable, est d'admettre l'hydrogénolyse de la liaison noyau-groupement hydroxyle. Nous sommes en effet dans un milieu riche en hydrogène et qui plus est en hydrogène atomique. Cette réduction est bien connue et se fait très facilement en présence de métaux réducteurs tels que l'aluminium (5) ou d'oxydes tels que CuO ou Al_2O_3 (6).

Une partie de l'hydrogène libéré par la réaction I. peut réagir sur le groupement hydroxyle, avec formation d'eau et d'un radical diméthyl-phényle :



Le radical ainsi formé peut soit se dégrader, soit se dimériser soit encore agir sur une molécule d'hydrogène pour capter un atome d'hydrogène et régénérer un nouvel atome H.

Si au contraire c'est l'hydrogène moléculaire qui intervient dans l'hydrogénolyse de la fonction phénolique, une augmentation de la concentration en hydrogène doit provoquer une augmentation de la de la concentration en hydrocarbures.

Autres réactions.

Les deux réactions de déméthylation et de deshydroxylation se produisent sur les molécules de xylénol et sur les autres molécules obtenues : crésols, phénol, xylènes, toluène, benzène. Ceci nous permet d'expliquer la présence d'hydrogène, de méthane, d'eau, d'hydrocarbures aromatiques, de brai et de crésols et phénol.

Or nous avons vu que l'on obtenait le m et p xylène et le m et p crésol. Ceci s'explique très facilement si l'on songe que les complexes qui leur donnent naissance sont instables et peuvent donner les deux isomères meta et para. Par contre nous n'avons pas observé l'isomère ortho.

Le coke est dû à la destruction sur les parois, des molécules ou des radicaux libérés en cours de réaction. Cette réaction donne un coke à 7 % en moyenne, d'hydrogène et de ce fait explique les fortes teneurs des produits gazeux en hydrogène et méthane, comparées aux teneurs en brai des produits issus de la pyrolyse. D'autre part, une partie de l'eau formée par deshydroxylation, se trouvant au contact de coke porté à 800° réagit pour donner le mélange de CO et CO_2 observé dans les gaz.

En résumé le mécanisme réactionnel I, II_a, $II_{b1\alpha}$, $II_{b1\beta}$, II_{b2}, III_a ou III_b que nous proposons nous permet d'expliquer l'apparition de tous les produits observés lors de la pyrolyse du 3-5-diméthylphénol.

Vérifions maintenant ce mécanisme dans quelques unes de ses conséquences

Pyrolyse en présence de benzène

Nous avons admis (p. 176) que les liaisons carbone-hydrogène sur le noyau aromatique étaient très stables, comparées aux liaisons carbone-hydrogène du groupement méthyle.

Il nous a paru très intéressant de vérifier cette hypothèse en pyrolysant le 3-5-diméthylphénol en présence de benzène.

Si, en effet, dans nos conditions expérimentales, les liaisons C-H du benzène se dissocient, donnant un radical phényle et un atome d'hydrogène :

$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 + H$$

tet atome d'hydrogène interviendra dans notre réaction, ainsi d'ailleurs que le radical C_6H_5 (nous avons déjà vu comment ces radicaux pouvaient intervenir).

Si, au contraire, les liaisons C-H du benzène ne se dissocient pas, ce corps se comportera comme une atmosphère inerte, vis à vis du diméthylphénol et pour des conditions expérimentales données, la vitesse de pyrolyse sera fonction de la concentration en diméthylphénol du fluide traversant la cellule de pyrolyse, mais la fraction molaire ρ de xylénol détruit restera constante.

Cette hypothèse est vérifiable au moyen des résultats obtenus en pyrolysant les quatre mélanges suivants (cf. III° partie. Chap. III) :

a) 1 mole xylénol 1-3-5

b) (0,75 mole de xylénol 1-3-5
(0,25 mole de benzène pur

c) (0,50 mole de xylénol 1-3-5
(0,50 mole de benzène pur

d) (0,25 mole de xylénol 1-3-5
(0,75 mole de benzène pur

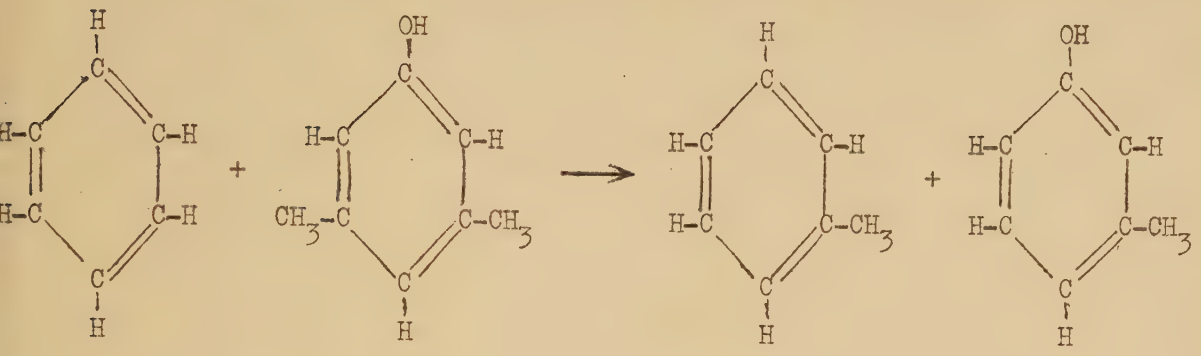
Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau III (cf. p. 156). Nous pouvons voir directement que le taux de xylénol détruit ρ reste sensiblement constant pour les quatre essais. De plus la quantité de benzène augmente légèrement du cours de l'expérience : il se forme une certaine quantité de benzène.

Si nous nous référons au cas de la pyrolyse du xylénol 1-3-5, nous voyons que cet excédent de benzène est dû à la pyrolyse du xylénol 1-3-5 et qu'aux erreurs d'expériences près, le benzène initial n'a pas été détruit.

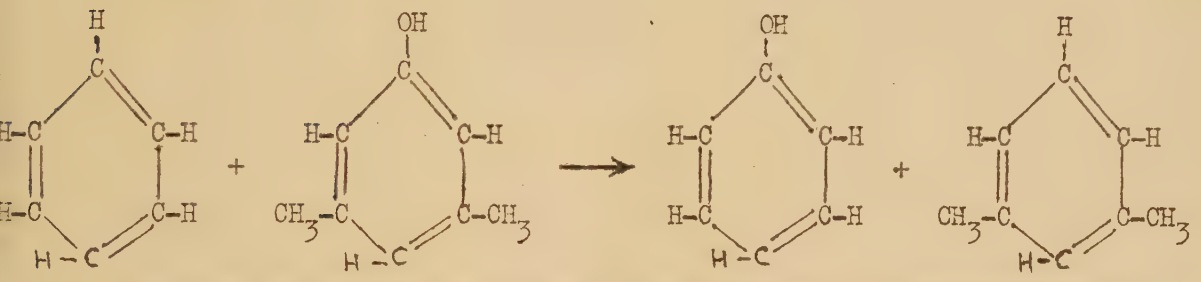
Donc le benzène n'est pyrolysé que d'une façon négligeable dans nos conditions expérimentales. Il en est donc de même, à peu de chose près, pour les liaisons C-H du noyau aromatique du xylénol 1-3-5.

Nous pouvons voir que le volume gazeux formé par mole de xylénol détruit reste le même ainsi d'ailleurs que la masse de résidu (brai + coke).

Ceci donc nous montre qu'il n'y a pas de réactions d'échange du type :



ou du type :



car ces deux réactions se font théoriquement sans dégagement gazeux et sans formation de brai. On sait en effet que les xylènes donnent lieu à une réaction d'échange de groupements méthyle avec le benzène (7), réaction homogène, du second ordre, se produisant sans dégagement gazeux. Si une des deux réactions citées plus haut se produisait la quantité de gaz formée par molécule de xylénol disparu varierait de l'essai a (xylénol 1-3-5 pur) à l'essai c (xylénol + benzène). Il n'y a donc pas de réaction d'échange et le benzène se comporte comme un diluant inerte.

Nous pouvons voir en outre que la quantité d'eau formée par mole de xylénol disparu reste sensiblement constante. Le benzène se comporte donc comme une atmosphère inerte et il n'a absolument aucune action sur la réaction de deshydroxylation.

Pyrolyse en présence d'eau

Nous avons déjà vu qu'il se formait de l'eau au cours de la pyrolyse du xylénol 1-3-5 et que cette eau, réagissant sur le coke formé, donnait de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique et de l'hydrogène. Si ceci est vrai le pourcentage de coke formé, par mole de xylénol détruit, doit décroître quand la teneur en eau du mélange réactionnel croît.

Nous avons aussi souligné, dans notre étude thermodynamique que l'eau pouvait réagir sur les groupements méthyles du xylénol suivant :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2OH + 1/3\ H_2O \longrightarrow 1/3\ CO + 2/3\ CH_4 + C_6H_4CH_3OH$$

ou suivant :

$$C_6H_3\ (CH_3)_2OH + 1/2\ H_2O \longrightarrow 1/4\ CO_2 + 3/4\ CH_4 + C_6H_4CH_3OH$$

réactions analogues à celle donnant le gaz à l'eau et qui, d'après RAPOPORT, MASSINA (8) et KONOW (9), n'auraient lieu que sous pression (150 kg/cm^2) vers 500°C en présence de catalyseurs d'hydrogénation.

Si cette réaction se produit, dans les conditions de notre étude sur la pyrolyse, le taux de xylénol détruit, à température et à vitesse spaciale égales, croîtra quand on ajoutera de l'eau, puisqu'à la réaction de pyrolyse s'ajoutera une deuxième réaction détruisant le xylénol.

Ces deux hypothèses peuvent être contrôlées par examen des résultats obtenus au cours de nos essais de déméthylation du xylénol 1-3-5 en présence de vapeur d'eau (cf. III° Partie - Chap. III). Le tableau IV (p. 158) nous montre que :

- 1°) le taux molaire ρ de xylénol détuit reste sensiblement constant, aux erreurs d'expérience près. La réaction de déméthylation par H_2O n'a donc pas lieu pour nos conditions opératoires. L'eau formée au cours de la pyrolyse n'est pas utilisée à la déméthylation d'une nouvelle molécule de xylénol, ce qui justifie la partie correspondante du mécanisme réactionnel déjà proposé.

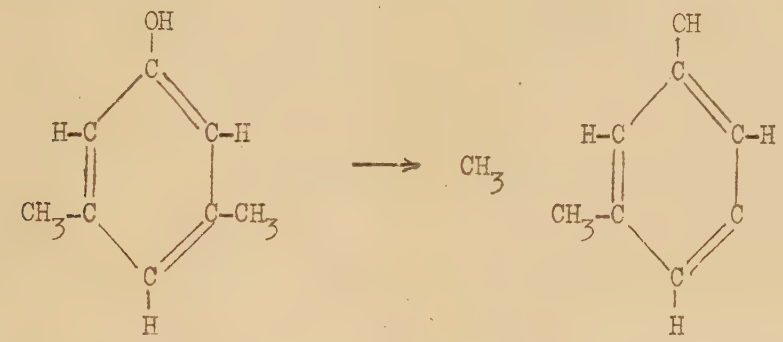
- 2°) la quantité de résidu formé (brai + coke) décroît quand la teneur en eau du mélange réactionnel croît. Cette diminution est liée à l'augmentation du volume gazeux formé par mole de xylénol détruit et à l'augmentation, dans ce volume gazeux, de la teneur en CO, CO_2 et H_2. L'eau est donc utilisée pour griller une partie du coke formé donnant naissance à CO, CO_2 et H_2. A ce propos nous pouvons remarquer que la quantité de brai formé diminue de l'essai (a) à l'essai(d). Or le taux molaire ρ de xylénol détruit reste sensiblement constant. Il est donc nécessaire d'admettre que l'eau a une action sur la formation des brais. Ces brais, d'après notre mécanisme, proviennent en très grande partie, des radicaux lourds qui se dimérisent ou bien encore se dégradent puis se polymérisent en une série de réactions que nous n'avons pu étudier. Nous devons donc admettre qu'une partie de ces radicaux

sont détuits en présence d'eau, donnant, entre autre, comme le dépôt de coke, du CO, du CO_2, de l'hydrogène. Cette réaction se produirait aussi au cours de la pyrolyse et nous permettrait d'expliquer la faible teneur en brai de nos produits pyrolysés, comparée à la teneur théorique correspondant à notre mécanisme.

A part cette réaction secondaire de l'eau sur les produits lourds issus de la pyrolyse, nous pouvons affirmer qu'à pression atmosphérique et en l'absence de catalyseurs, l'eau se comporte comme un diluant inerte dans la pyrolyse du xylénol 1-3-5. L'eau ne donne pas lieu, dans ces conditions, à une réaction de déméthylation par hydrogénolyse.

Pyrolyse en présence d'iodure de méthyle

Nous avons vu (cf. p. 180) que la déméthylation pourrait débuter par la dissociation :

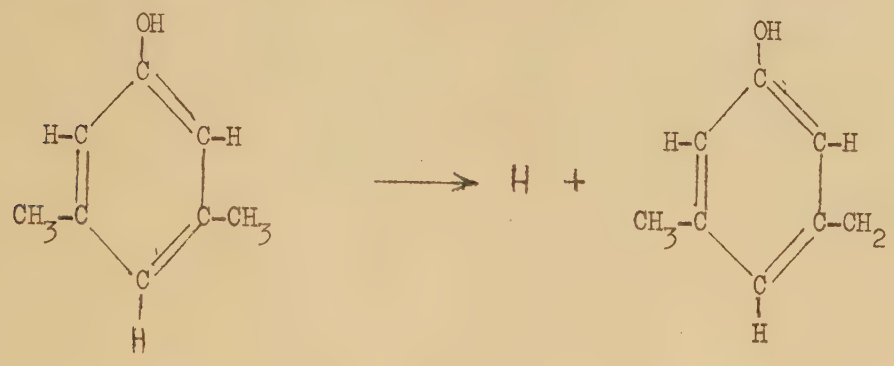


Nous avons vu aussi que cette dissociation était peu probable. Toutefois, pour vérifier si une pareille réaction pouvait se produire, nous avons pyrolysé le xylénol 1-3-5 en présence de ICH_3. L'iodure de méthyle se dissocie en effet en donnant naissance à des radicaux méthyle. Si la réaction envisagée pouvait avoir une influence sur le mécanisme de la pyrolyse l'addition d'iodure de méthyle au fluide réactionnel provoquerait un phénomène de catalyse homogène. Le tableau V (p. 160) résume les résultats obtenus et nous pouvons voir que ICH_3 a une influence très peu marquée sur ρ. La réaction (A) ne joue donc qu'un rôle négligeable et ceci vérifie, dans une de ses conséquences, le mécanisme réactionnel proposé.

Conclusions

L'étude expérimentale nous a montré que la pyrolyse du xylénol 1-3-5 était une réaction homogène du premier ordre, dont l'énergie d'activation apparente était de 72,2 k. calories.

Le mécanisme proposé (p. 176 et suivantes) (Réactions I, II_a, $II_{b1\alpha}$, $II_{b1\beta}$, II_{b2} et les réactions III d'hydrogénolyse) est tel que la vitesse de pyrolyse est contrôlée par la réaction I :



Cette dissociation est donc une réaction homogène du premier ordre. L'énergie d'activation observée E = 72,2 k.cal. est donc l'énergie de la liaison C-H dans le groupement méthyle du xylénol 1-3-5. Or SZWARC (1) trouve que l'énergie de la même liaison dans la molécule de m-xylène est de 77,5 k. cal. Cette diminution est imputable à la fonction OH qui abaisse l'énergie liaison de 5,3 k. cal.

- Références Bibliographiques -

(1) M. SZWARC. J. Chem. Phys. 16 - p. 128 (1948)

(2) E. GORIN, W. KAUZMANN, J. WALTER, H. EYRING
J. Chem. Phys. 7 - p. 633 (1939)

(3) F. HEIN, H.J. MESEE. Berichte 76 B, p. 430 (1943)

(4) G. STEIN, J. WEISS. J. Chem. Soc. p. 3245 (1949)

(5) A.C. RAY, S. DUTT. J. Indian Chem. Soc. 5 p. 103 (1928)

(6) V. IPATIEF, I. ORLOW. Berichte 60, p. 1966 (1927)

(7) L.N. JOHANSON, K.M. WATSON - Petroleum Processing I - N° 1, p. 67 (1946)

(8) I.B. RAPOPORT, M.P. MASSINA. Chim. Comb. Solides (URSS) 7, p. 694 à 710 (1936)

(9) W.P. KONOW . ibid. p. 710 à 714 (1936)

- C O N C L U S I O N -

L'étude qui précède a été commencée au cours de l'année 1951. Rappelons qu'à cette date les données bibliographiques concernant la déméthylation des crésols et des xylénols étaient peu nombreuses et fragmentaires. Il nous a donc paru nécessaire, en premier lieu, d'étudier thermodynamiquement la déméthylation des xylénols et des crésols.

A) Etude thermodynamique

A partir des énergies libres de formation du phénol, des crésols et des xylénols, calculées par la méthode de FRANKLIN, nous avons prévu les rendements thermodynamiques pour les trois groupes de réactions de déméthylation :

- pyrolyse
- hydrogénolyse
- échange de groupements méthyle avec le benzène et le phénol (pour les xylénols seulement).

Déméthylation par pyrolyse.

Nous avons étudié les trois réactions suivantes :

I) $C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH = C_6H_4CH_3OH + C + H_2$

II) $C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH = C_6H_4CH_3OH + 1/2\ C_2H_4$

III) $C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH = C_6H_4CH_3OH + 1/2\ CH_4 + 1/2\ C$

Ces trois réactions sont possibles et les rendements thermodynamiques à 1000° K sont excellents dans les trois cas. Le rendement croît avec la température pour les réactions I et II, et décroît pour la réaction III. On peut négliger l'influence de la pression, sur le rendement thermodynamique, si celle-ci ne dépasse pas 50 kg/cm^2.

Déméthylation par hydrogénolyse

Trois réactions ont été étudiées :

I) $C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + H_2 = CH_4 + C_6H_4CH_3OH$

II) $C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + 1/3\ H_2O = 1/3\ CO + 2/3\ CH_4 + C_6H_4CH_3OH$

III) $C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + 1/2\ H_2O = 1/4\ CO_2 + 3/4\ CH_4 + C_6H_4CH_3OH$

Les rendements thermodynamiques prévus sont excellents. Le rendement croît avec la température, sauf pour la réaction III. Dans tous les cas il reste supérieur à 94 % à 1000°K. La pression n'a aucune influence sur le rendement thermodynamique de la réaction I. Par contre une diminution de pression, où la dilution des réactifs dans un fluide inerte ne peut qu'augmenter le rendement des réactions II et III.

Déméthylation par transfert de groupements méthyle

Nous avons étudié les deux réactions suivantes :

I) $C_6H_3\ (CH_3)_2\ OH + C_6H_5OH = 2\ C_6H_4\ CH_3OH$

II) $C_6H_3\ (\ CH_3)_2\ OH + C_6H_6 = C_6H_5CH_3 + C_6H_4CH_3OH$

Ces deux réactions sont thermodynamiquement possibles. La pression n'exerce aucune influence sur le rendement thermodynamique; par contre on devra opérer à température aussi basse que possible pour obtenir un rendement théorique maximum. Ce rendement est plus élevé avec le benzène qu'avec le phénol.

B) Etude cinétique

Méthodes et appareillage

L'étude cinétique théorique nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode d'étude des réactions se produisant au sein des fluides en mouvement. Cette méthode est basée sur notre modification du traitement mathématique développé par HULBURT.

Dans notre méthode la détermination de l'ordre n et de l'énergie d'activation E d'une réaction se fait en comparant deux expériences 1 et 2 ayant abouti au même degré d'avancement de la réaction. Soit T_1 et S_1 la température (en °K) et la vitesse spaciale (en cm^{-1}) pour l'expérience 1, et T_2 et S_2 les conditions correspondantes pour l'expérience 2.

Posons :

$$\frac{T_1}{T_2} = \tau \quad \text{et} \quad \frac{S_1}{S_2} = \sigma$$

L'ordre n et l'énergie d'activation E sont donnés par la relation :

$$-(n-1) \cdot \frac{\log \tau}{\tau - 1} + \frac{E}{2{,}303\ RT_1} = \frac{\log \sigma}{\tau - 1}$$

Nous voyons qu'en utilisant d'autres expériences 3,4... ayant abouti au même degré d'avancement que les expériences 1 et 2, la courbe représentant la variation de $\frac{\log \sigma}{\tau - 1}$ en fonction de $\frac{\log \tau}{\tau - 1}$ est une droite dont la pente est -(n-1) et l'ordonnée a l'origine $\frac{E}{2{,}303\ RT_1}$. L'ordre n et l'énergie d'activation d'une réaction sont donc déterminés graphiquement au moyen de 3 expériences ayant abouti au même degré d'avancement de la réaction.

Nous avons construit au laboratoire un appareil permettant l'étude des réactions dans un fluide en mouvement. La constance du débit des réactifs introduits dans le réacteur et l'homogénéïté de la température dans la zone de réaction sont très satisfaisantes.

L'analyse des produits a été faite au moyen de la distillation combinée à la spectographie Infra-Rouge pour les liquides et avec l'appareil d'Orsat pour les gaz.

Examen des résultats obtenus

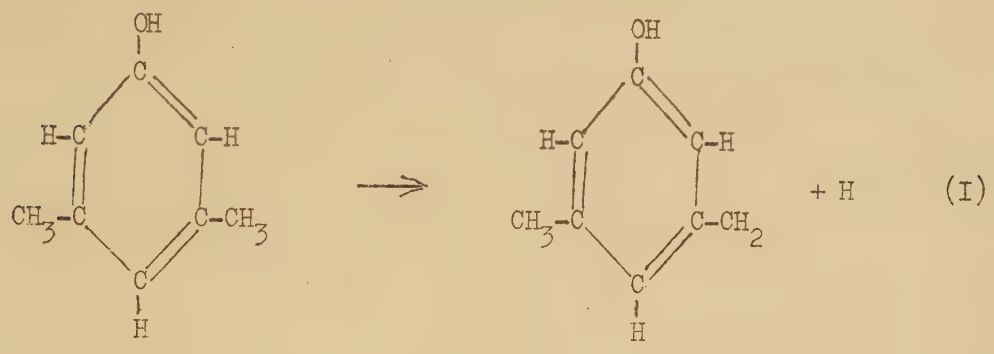
L'étude expérimentale de la déméthylation du xylénol 1-3-5 nous a montré que entre 700° et 800°C, à pression atmosphérique et en l'absence de catalyseurs, seule la réaction de déméthylation par pyrolyse se produisait. Il n'y a pas de réaction d'hydrogénolyse ou de transfert de groupements méthyles dans ces conditions.

Les résultats obtenus, interprêtés au moyen de notre méthode d'étude, démontrent que la réaction de pyrolyse est une réaction homogène du premier ordre dont la constante de vitesse est donnée par l'équation :

$$k = 7{,}9 \cdot 10^{14}\ e^{-\frac{72.200}{RT}}$$

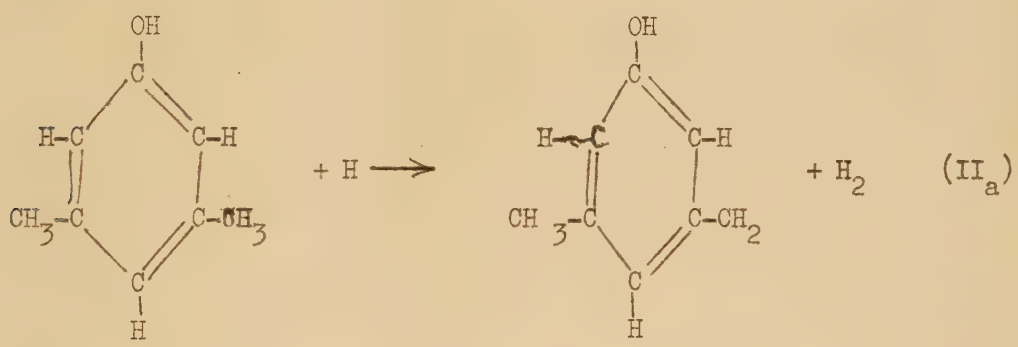
Le mécanisme réactionnel, déduit de notre étude cinétique, serait le suivant :

- <u>1er stade</u>. - Ejection d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle et formation d'un radical hydroxyméthylbenzyle :



- <u>2ème stade</u>. - L'atome d'hydrogène libéré par la réaction I peut réagir de deux façons différentes :

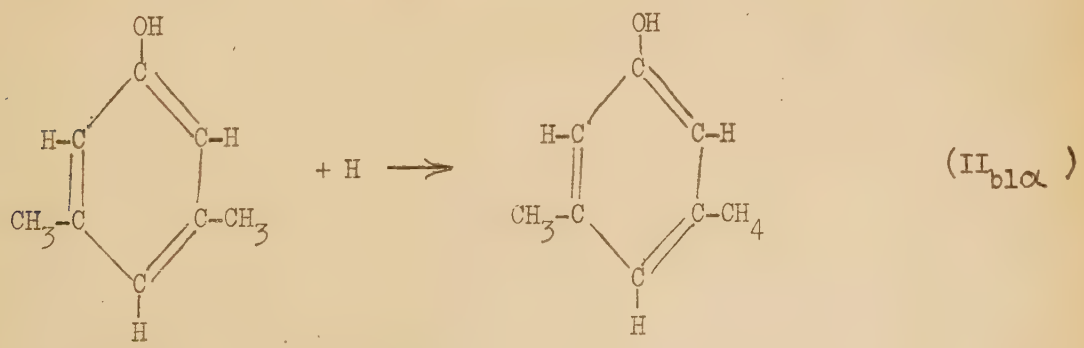
a) formation d'hydrogène moléculaire par réaction sur une molécule de xylénol :



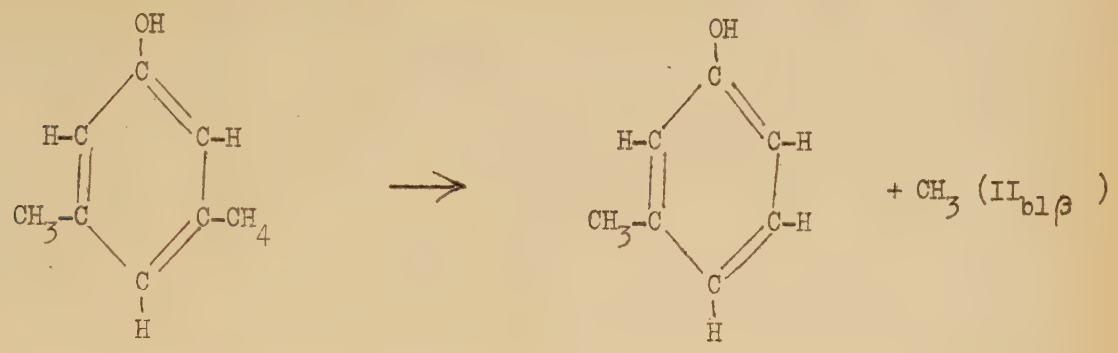
le radical hydroxyméthylbenzyle produit se dimérise.

b_1) Formation de crésol (en deux étapes)

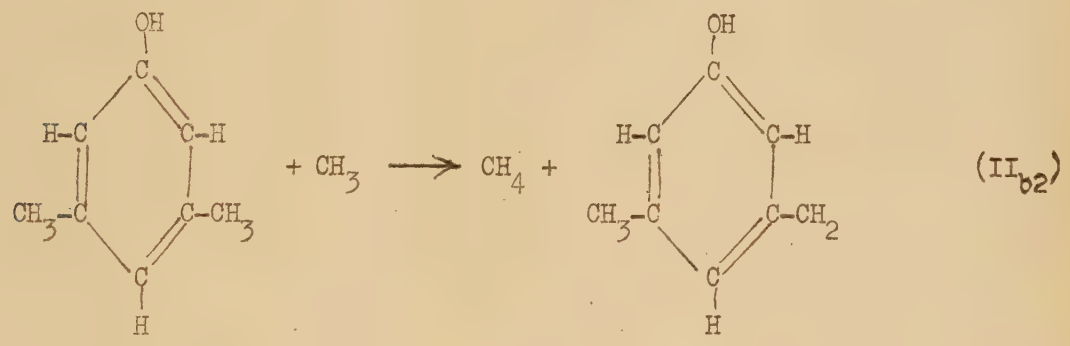
- α) - Association d'un atome d'hydrogène à la molécule de xylénol :



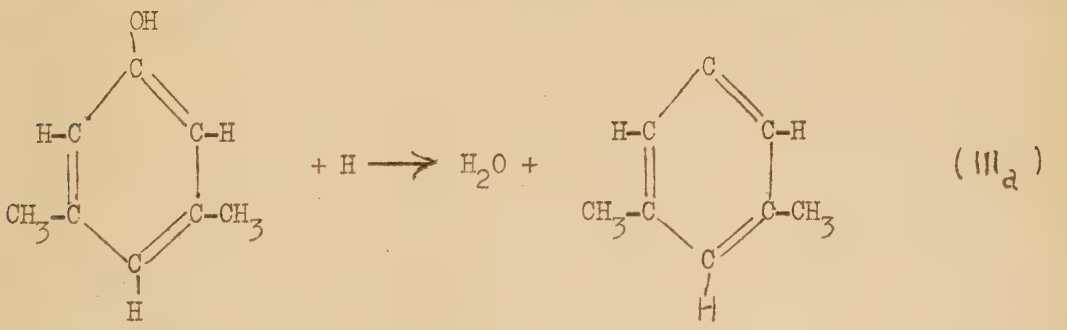
- β) Dissociation de ce complexe en un radical méthyle et une molécule de crésol :



b$_2$) Le radical méthyle libéré dans la réaction précédente réagit sur une molécule de xylénol donnant du méthane et un radical hydroxyméthyl benzyle qui se dimérise.



- 3ème stade. - D'autres réactions viennent compliquer ce mécanisme. L'atome d'hydrogène libéré par la réaction I peut attaquer la fonction OH donnant naissance à de l'eau et à un radical diméthylphényle qui se dimérise:



La polymérisation des radicaux, avant ou après dégradation, donne naissance à du coke, du brai et des produits gazeux. Enfin l'eau formée par la réaction III$_a$ réagit sur le brai ou le coke pour donner de l'hydrogène, du CO et du CO_2.

La réaction I contrôle la vitesse de la pyrolyse du xylénol 1-3-5. L'énergie d'activation observée, égale à 72,2 k. cal. correspond à l'énergie de dissociation de la liaison C-H du groupement méthyle.

Certaines étapes de ce mécanisme restent encore à vérifier, en particulier les réactions secondaires. A notre avis, les méthodes spectrales, combinées aux méthodes chimiques, doivent faciliter la résolution de ce problème.

- Table des matières -

Introduction p. 1

I° Partie - Bibliographie p. 6

II° Partie - Etude thermodynamique

Généralités p. 14
I) Méthode de calcul et calcul des énergies libres de formation p. 16
II) Equations stoechiométriques de déméthylation p. 31
III) Isomérisation des crésols p. 39
IV) Déméthylation par cracking p. 47
V) Déméthylation par hydrogénolyse p. 61
VI) Déméthylation par transfert de CH_3 p. 74
VII) Précision des résultats - Conclusion p. 82

III° Partie - Etude expérimentale de la déméthylation du xylénol 1-3-5

Généralités p. 85
I) Méthodes p. 86
II) Appareillage p. 109
III) Méthodes d'analyse p. 117
IV) Résultats obtenus p. 138

IV° Partie - Interprétation des résultats. Mécanisme de la pyrolyse du xylénol 1-3-5.

I) Détermination de l'ordre et de l'énergie d'activation de la réaction de pyrolyse p. 162
II) Mécanisme réactionnel de la pyrolyse p. 175

Conclusion p. 189

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La spectrographie de masse et ses applications analytiques

Vu et approuvé :

Paris, le 1er Mars 1956

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH